

**Der Mechanismus der Bachmann-Gomberg-Reaktion
und
Die Charakterisierung stabiler Diazotat-Radikale**

Ekkehard Merz

1965

DER MECHANISMUS DER BACHMANN-GOMBERG-REAKTION
und
DIE CHARAKTERISIERUNG STABILER DIAZOTAT-RADIKALE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München.

vorgelegt
von
Ekkehard MERZ
aus
München



Berichterstatter: 1. Priv.-Doz. Dr. Christoph RÜCHARDT
2. Prof. Dr. Rolf HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 5. 1967

Dem Gedenken meines verehrten Vaters

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1963 bis Juli 1966 im Institut für Organische Chemie der Universität München angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Christoph RÜCHARDT

möchte ich für das besondere Interesse an dieser Arbeit und seine stets gewährte Unterstützung bei ihrer Ausführung sehr herzlich danken.

Herrn Professor Dr. Rolf HUISGEN, dem Direktor des Instituts für Organische Chemie der Universität München bin ich für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Schließlich danke ich Herrn Dr. K.Ch.Schilffahrt für die Aufnahme von ESR-Spektren und Herrn Dr. G.Binsch für ihre Auswertung. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. H.Günther für die Hilfe bei der Anfertigung der Massenspektren.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Aromatische Phenylierungen mit Phenylradikalen	1
B. Die Bachmann-Gomberg-Reaktion	3
Neuer Vorschlag zum Mechanismus	4
C. Kinetik der Gomberg-Reaktion	7
Die pH-Abhängigkeit	10
Die Konzentrationsabhängigkeit	12
D. Kreuzungsexperimente bei der Gomberg-Reaktion	14
E. Reaktion von Benzoldiazoniumfluoroborat mit Tetramethyl-ammonium- acetat in Acetonitril	15
F. Die Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin/Wasser	15
G. Versuche zum chemischen Nachweis von Diazotat-Radikalen	17
Untersuchung von ^{15}N -markierten Azoverbindungen	17
Oxydation von Diazotaten	19
Versuche zur Erzeugung von Aryl- und Alkyldiazotat-Radikalen durch Perester-Zersetzung	20
H. Nachweis der Diazotat-Radikale durch ESR-Spektroskopie	21
EXPERIMENTELLER TEIL	28
A. Kinetik der Gomberg-Reaktion	28
1. Präparative Arbeiten	28
2. Beschreibung der Apparaturen	30
3. Durchführung der Messungen	33
4. Gaschromatographische Produktbestimmung	34
5. Meßergebnisse	35
a. pH-Abhängigkeit beim Benzoldiazoniumchlorid	35
b. Konzentrationsabhängigkeit beim Benzoldiazoniumchlorid	37
c. pH-Abhängigkeit beim m-Chlor-benzoldiazoniumchlorid	38
d. Konzentrationsabhängigkeit beim m-Chlor-benzoldiazoniumchlorid	39
e. pH-Abhängigkeit beim p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid	40
f. Konzentrationsabhängigkeit beim p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid	41

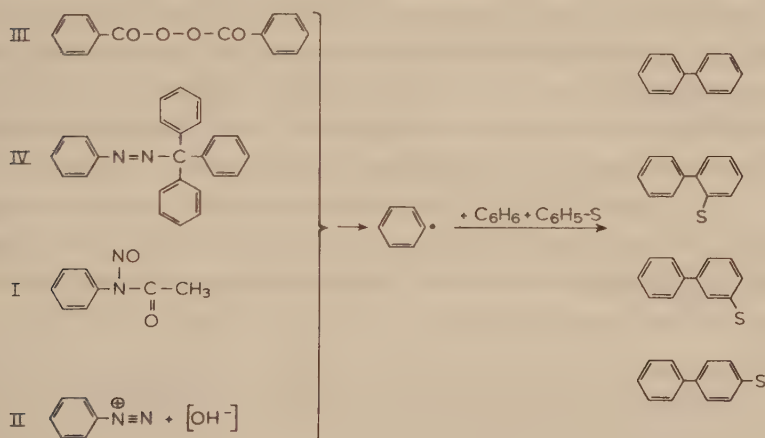
B. Kreuzungsexperimente bei der Gomberg-Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid und p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid	42
C. Reaktion von p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Natrium-p-nitro-benzol-isodiazotat	43
D. Reaktion von Benzoldiazoniumfluoroborat mit Tetramethyl-ammonium-acetat in Acetonitril	43
E. Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit wäßrigem Pyridin	45
F. Versuche zum chemischen Nachweis von Diazotat-Radikalen durch ¹⁵ N-Markierung	46
1. Die Isolierung von Azotoluol aus der Gomberg-Reaktion von p-Toluoldiazoniumchlorid	46
2. Die Isolierung von Azobenzol aus der Gomberg-Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit Toluol	49
3. Massenspektroskopische Untersuchung	51
G. Nachweis der Diazotat-Radikale durch ESR-Spektroskopie	54
1. Darstellung der Acetamide	54
2. Darstellung von ¹⁵ N-Acetanilid	55
3. Darstellung von p-D-Acetanilid	57
4. Nitrosierung der Acetamide	59
5. Aufnahme der ESR-Spektren	62
H. Weitere Versuche zum Nachweis von Diazotat-Radikalen	66
1. Oxydation von Benzoldiazotat mit K ₃ Fe(CN) ₆	66
2. Elektrolytische Oxydationsversuche von Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat	67
3. Versuche zur Erzeugung von Diazotat-Radikalen durch Oxydation von Diazotaten mit Brom und Chlor	68
J. Versuche zur Erzeugung von Aryl- und Alkyldiazotat-Radikalen durch Peresterzersetzung	69
1. Herstellung der t-Butylperoxycarbamate	69
2. Nitrosierung der Peroxycarbamate	71
3. Untersuchung des N-Nitroso-N-benzyl-t-butyl-peroxycarbamats	73
a. Kinetische Untersuchung des thermischen Zerfalls in Toluol und Benzol	73
b. Messung der Gasausbeute und der Gasentwicklungsgeschwindigkeit	74
c. Styrolpolymerisation	75

	Seite
d. Bestimmung von Aceton und t-Butanol	75
e. Reaktion mit Jod	76
f. Versuche zum Nachweis des Benzyl Diazotat-Radikals in Benzol und Toluol durch ESR-Spektroskopie	76
g. Weitere Zerfallsprodukte des Peresters	76

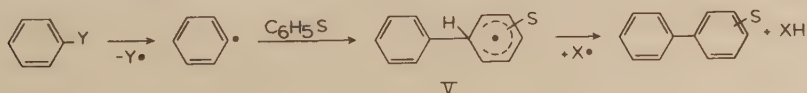
A) AROMATISCHE PHENYLIERUNGEN MIT PHENYL RADIKALEN

E. BAMBERGER ¹ und O. KÜHLING ² beschrieben 1895 und 1896 die Arylierung von Aromaten mit Diazoniumsalzen und Lauge bzw. mit Aryldiazotaten und Säure. Diese Reaktion wurde später von BACHMANN und GOMBERG ^{3,4} systematisch untersucht und insbesondere zur Synthese unsymmetrisch substituierter Biaryle ausgearbeitet. Weitere Arylierungsmittel sind das wenig später aufgefundene N-Nitrosoacetanilid ⁵, die Diaroylperoxyde ⁶ und die Arylazotriphenylmethane ⁷⁻⁹. Alle diese Agenzien sind Generatoren von Arylradikalen, welche für den eigentlichen Substitutionsakt verantwortlich sind ^{10, 11}. Konkurrenzphenylierungen von Aromatenpaaren, die vor allem von R. HUISGEN et. al. und D. H. HEY et. al. untersucht wurden, zeigten ¹¹, daß die partiellen RG-Faktoren vom Radikalgenerator unabhängig sind.

Ausbeuteverhältnis unabhängig vom Phenylgenerator



Radikalische aromatische Arylierungen verlaufen über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Die Selektivität wird ausschließlich im Additionsschritt des Phenylradikals festgelegt. Die verschiedenen Reaktionen unterscheiden sich lediglich in der Natur des Gegenradikals $X^\bullet$, welches den Wasserstoff aus dem intermediären Aryl-cyclohexadienyl-Radikal aufnimmt.



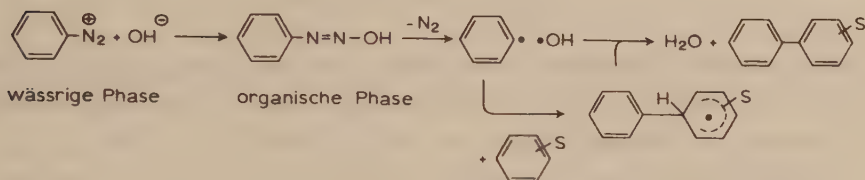
Gut untersucht wurden in den letzten Jahren die Phenylierungen mit Dibenzoylperoxyd und Phenylazo-triphenylmethan. Dibenzoylperoxyd zerfällt in benzolischer Lösung in zwei Benzoyloxy-Radikale ¹², aus deren Decarboxylierung CO₂ und Phenylradikale hervorgehen. Während in konzentrierter Lösung Benzoyloxy-Radikale teilweise die Rolle des Gegenradikals X[•] übernehmen, ist das in verdünnter Lösung bei Reaktion unter Stickstoff nicht der Fall; es entstehen nämlich 1.7 Mol CO₂ pro Mol Peroxyd ¹³. Die Biarylbildung erfolgt dann durch Disproportionierung von zwei Cyclohexadienyl-Radikalen ¹³. Dies wurde durch die Isolierung der Dihydrobiaryle ^{13, 14} und dimerer Tetrahydroquaterphenyle ¹⁵ sowie durch den Nachweis eines H/D-Isotopeneffektes im Disproportionierungsschritt ^{16, 17} gesichert. Das beim Zerfall des Dibenzoylperoxyds entstehende Radikal Y[•] ist also zu kurzlebig, um als Gegenradikal X[•] auf einen bestimmten Reaktionspartner, das Aryl-cyclohexadienyl-Radikal warten zu können.

Phenylazotriphenylmethan ist hingegen ein typischer Phenylradikal-Generator ^{7, 8, 18-20}, bei dessen Zerfall ein stabiles Gegenradikal, das Triphenylmethyl, entsteht. Es ist stets in ausreichend hoher Stationärkonzentration vorhanden, um mit den Aryl-cyclohexadienyl-Radikalen zu reagieren. Selbst in verdünnter Lösung tritt keine Dimerisierung oder Disproportionierung dieser Radikale ein ²¹. Erwartungsgemäß ist auch kein Isotopeneffekt nachweisbar. In Übereinstimmung hiermit fanden HUISGEN und GRASHEY ²² bei der Phenylierung von Pyridin mit Phenylazo-triphenylmethan 2-Phenyl-5-tritylpyridin. HEY und Mitarb. ²³ isolierten nach der Reaktion von Benzol mit dem gleichen Phenylierungsmittel und anschließender Dehydrierung mit Chloranil 4-Tri-tylbiphenyl, niemals aber Quaterphenyl.

Über den Mechanismus der Phenylierungen mit Nitrosoacetanilid bestanden zu Beginn dieser Arbeit keine gesicherten Vorstellungen; Widersprüche wurden von C. RÜCHARDT, B. FREUDENBERG und E. MERZ diskutiert ²⁴. Auf neuere Ergebnisse ²⁵ wird an späterer Stelle eingegangen.

B. DIE BACHMANN-GOMBERG-REAKTION

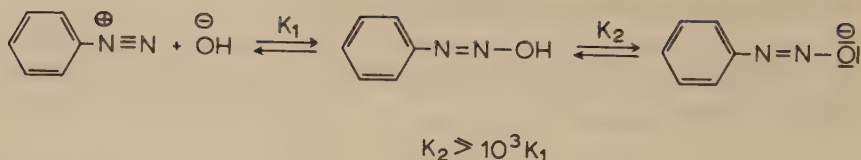
Der Mechanismus der Gomberg-Reaktion wird in der Literatur ^{9, 11, 26} meist folgendermaßen formuliert:



Gibt man zum Zweiphasensystem von Benzol und wäßriger Diazoniumsalzlösung eine Base, so wird das Diazohydroxyd gebildet, das als kovalente Verbindung rasch in die Benzolphase wandert. Es zerfällt dort homolytisch in Phenylradikal, Stickstoff und Hydroxylradikal. Das Phenylradikal addiert sich an den Aromaten, wobei das Hydroxylradikal als Gegenradikal $\text{X}^\cdot$ auftritt.

Einige experimentelle Befunde stehen jedoch im Widerspruch zu dieser Deutung.

1. Es wurden nie Reaktionsprodukte von OH-Radikalen gefunden, obwohl man weiß, daß Aromaten z.B. durch Fentons Reagens leicht hydroxyliert werden ²⁷.
2. Man konnte auch keine Dimerisierungs- und Disproportionierungsprodukte des Aryl-cyclohexadienyl-Radikals nachweisen ²⁸, obwohl sie bei einem so kurzlebigen Gegenradikal wie dem OH-Radikal zweifellos zu erwarten waren.
3. Erst kürzlich stellten E. L. ELIEL und Mitarbeiter ²⁹ fest, daß sich der Isotopeneffekt bei der Phenylierung von Monodeuterobenzol mit verschiedenen substituierten Diazoniumsalzen zwischen 0.99 und 1.07 bewegt, also zu vernachlässigen ist. Dies spricht für das Vorkommen eines langlebigen Gegenradikals, wie es beim Zerfall des Phenylazo-triphenylmethans auftritt.
4. WITTEW und ZOLLINGER ³⁰ bestimmten die Neutralisationskurven des Diazonium-Ions und beschrieben das Diazonium-Ion als zweibasige Säure, deren zweite Dissoziationskonstante wesentlich größer als die erste ist.



Nach Zugabe einer äquivalenten Menge Lauge zu einer Diazoniumsalzlösung liegt daher kein Diazohydroxyd vor, sondern eine Mischung von Diazonium-Ionen und syn-Diazotat im Verhältnis 1:1. Das Diazohydroxyd ist also keine stabile Zwischenstufe und nicht in nennenswerter Konzentration vorhanden (lt. Lit. ³⁰ unter 1 %). LEWIS und SUHR ³¹ haben diese Befunde durch UV-spektroskopische Messungen am Diazonium-Ion/Diazotat-Gleichgewicht bestätigt.

Da die Gomberg-Reaktion gerade am Äquivalenzpunkt des Diazonium/Diazotat-Gleichgewichts in wenigen Sekunden ablaufen kann, ist das Diazohydroxyd, dessen Konzentration sehr klein ist, als Zwischenstufe äußerst unwahrscheinlich.

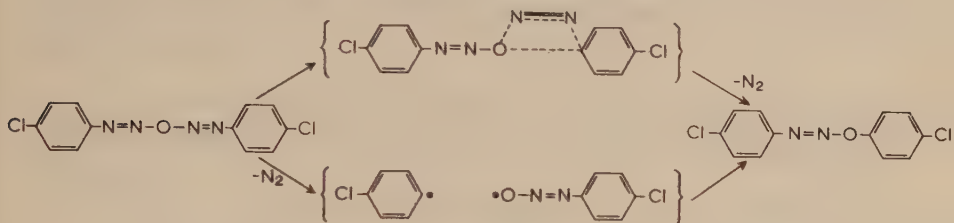
Neuer Vorschlag zum Mechanismus

Als Phenylradikal-Generatoren kommen auch Diazoanhydride in Frage. E. BAMBERGER konnte nämlich 1896 ³² bei Basenzugabe zu konzentrierten Diazoniumsalz-Lösungen hoch-explosive, gelbe Verbindungen isolieren, in denen er Diazoanhydride vermutete. Die Darstellungsbedingungen unterscheiden sich von den Bedingungen der Gomberg-Reaktion nur durch die fehlende organische Phase. Diese Substanzklasse wurde von KAUFFMANN und Mitarbeitern ³³ erneut untersucht und in ihrer Zusammensetzung gesichert.

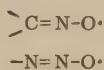


Vermutlich hatte schon P. GRIESS ³⁴ Diazoanhydride in der Hand, als er Kaliumdiazotat mit einer äquivalenten Menge Essigsäure umsetzte und eine sehr explosive Substanz erhielt, die er als Diazobenzol bezeichnete. W. E. BACHMANN und R. A. HOFFMANN ³⁵ diskutierten bereits Diazoanhydride als Zwischenstufe der Gomberg-Reaktion. KAUFFMANN stellte fest, daß sich p-Chlor-diazoanhydrid in Benzol heftig unter Bildung von p-Chlorbiphenyl und Stickstoff zersetzte und sogar im kristallinen Zustand langsam unter Verlust eines Mols Stickstoff in p,p'-Dichlor-diazoäther überging. Dem von

KAUFFMANN vorgeschlagenen Synchronmechanismus ist eine Homolyse und Rekombination der Radikale im Kristall vorzuziehen. Der gleiche homolytische Zerfall ist für die Phenylierung des aromatischen Solvens verantwortlich.



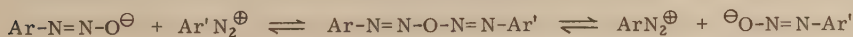
Wie schon H. WIELAND ³⁶ feststellte, sind NO-Radikale sehr stabil und aus der Fülle der in den letzten Jahren erschienenen Veröffentlichungen sind die Arbeiten über Oximradikale hervorzuheben. Durch Oxydation von Oximen mit Cer-ammoniumnitrat ³⁷ oder Bleitetraacetat ^{38, 39} wurden verschiedene Oximradikale dargestellt und ESR-spektroskopisch untersucht. In ihrer Struktur stellen sie einen Analogiefall zu den Diazotat-Radikalen dar:



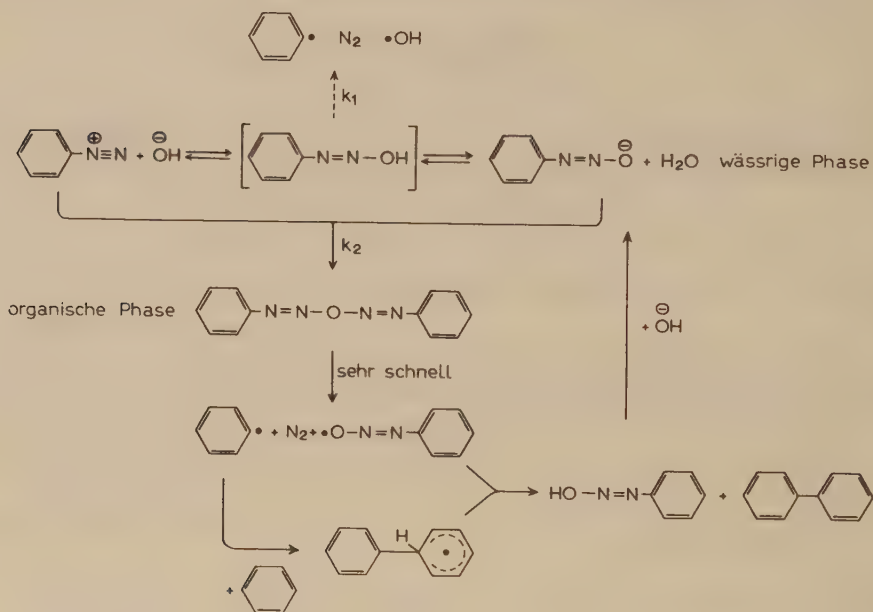
Der von H. MINATO ⁴⁰ et. al. beobachtete leichte Zerfall von 1.3.5-Tri-p-tolyl-1.4-pentazdien spricht für die Stabilität eines entsprechenden $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-N-C}_6\text{H}_5$ Radikals.

Eine andersartige Reaktivität wurde den Diazoanhydriden jedoch von F. SUCKFÜLL und H. DITTMER ⁴¹ zugeschrieben, die sie als Zwischenstufe der Synthese unsymmetrischer Azoverbindungen postulierten und einen dem KAUFFMANNschen Vorschlag ³³ ähnlichen Synchronzerfall annahmen. Neuere Untersuchungen H. ZOLLINGERS sprechen jedoch dafür, daß Diazoanhydride bei der in wäßriger Lösung durchgeführten Suckfüll-Dittmer-Reaktion lediglich in einem nebengeschalteten Gleichgewicht entstehen ⁴².

Die schon von KAUFFMANN festgestellte Kupplungsfähigkeit der Diazoanhydride spricht für eine rasche Einstellung des Gleichgewichts.



Auf Grund der beschriebenen Befunde wird folgende Arbeitshypothese für den Mechanismus der Gomberg-Reaktion aufgestellt.



Bei der Zugabe von Base zu einer Diazoniumsalzlösung bildet sich aus dem Diazoniumsalz teilweise syn-Diazotat, das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit weiteren Diazonium-Ionen zum Diazoanhydrid kuppelt. Dieses wird laufend, schnell durch das aromatische Lösungsmittel aus dem wässrigen Medium extrahiert und zerfällt unter Bildung von Stickstoff, Phenylradikal und Diazotat-Radikal. Das Phenylradikal reagiert mit dem organischen Lösungsmittel zum Aryl-cyclohexadienyl-Radikal, dessen Wasserstoff von dem vermutlich hinreichend stabilen Diazotat-Radikal übernommen wird. Dabei entstehendes Diazohydroxyd dissoziiert unter Bildung von Diazotat. Dieser mechanistische Vorschlag ist nicht mit den eingangs erwähnten Widersprüchen behaftet. Da das Gleichgewicht zwischen Diazonium- und Diazotat-Ionen einerseits und Diazoanhydrid andererseits am Äquivalenzpunkt vollkommen auf der Seite des Diazoanhydrids liegt, kann die Konzentration an dieser Zwischenstufe recht hohe Werte er-

reichen. Dies ist beim Diazohydroxyd nicht möglich. Auch erwartet man keine Dimeren und Disproportionierungsprodukte der Aryl-cyclohexadienyl-Radikale und keinen Isotopeneffekt, wenn die Diazotat-Radikale hinreichend stabil sind. Zur Überprüfung und Unterscheidung von den älteren Vorstellungen sollten folgende Kriterien experimentell untersucht werden.

1. Die Reaktion muß zweiter Ordnung bezüglich des Diazoniumsalzes sein. Für die bisher diskutierte Homolyse des Diazohydroxyds wäre eine Reaktion erster Ordnung zu erwarten.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit muß pH-abhängig sein. Sie sollte bei dem pH, der dem pK des Diazonium-Ion/Diazotat-Gleichgewichtes entspricht, ein Maximum erreichen. Diese pH-Werte sind für jedes Diazoniumsalz charakteristisch und von WITTWER und ZOLLINGER ³⁰ bzw. LEWIS und SUHR ³¹ bestimmt worden.
3. Es müssen Anhaltspunkte für die Existenz des Diazotat-Radikals gefunden werden.

C. KINETIK DER GOMBERG-REAKTION

Der Versuch, die Kinetik der Gomberg-Reaktion anhand der Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung zu verfolgen, bot einige Schwierigkeiten, da man in einem zweiphasigen Reaktionsmedium aus wäßriger Diazoniumsalzlösung und Benzol arbeiten mußte. Mit den herkömmlichen Versuchsanordnungen für kinetische Messungen, blieb die Geschwindigkeit der Gasentwicklung von der Tourenzahl des Rührers abhängig. Die Rührgeschwindigkeit eines Glasrührers läßt sich für den Dauerbetrieb aber kaum über 1500 U/Min. steigern. Erst, als ein wassergekühlter Metallrühraufsatz mit metallernem Rührstab höhere Drehzahlen ermöglichte, blieb die Rührgeschwindigkeit oberhalb von 2000-3000 U/Min. ohne Einfluß auf die Gasentwicklungsgeschwindigkeit (Abb. 13). Es hatte sich eine perfekte Emulsion gebildet. Der Rührstab wurde zur Vermeidung katalytischer Effekte mit Teflon überzogen. Das Reaktionsgefäß tauchte in einen Thermostaten. Zur Gasbestimmung diente eine Gasbürette.

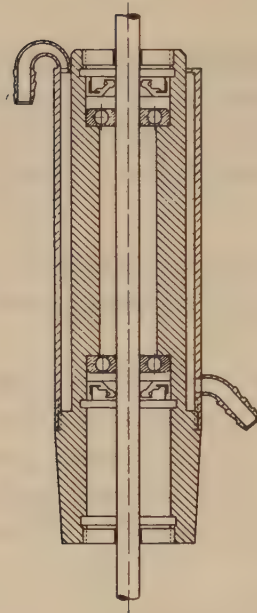


Abb. 1 Skizze des Rührers aus V2A-Stahl

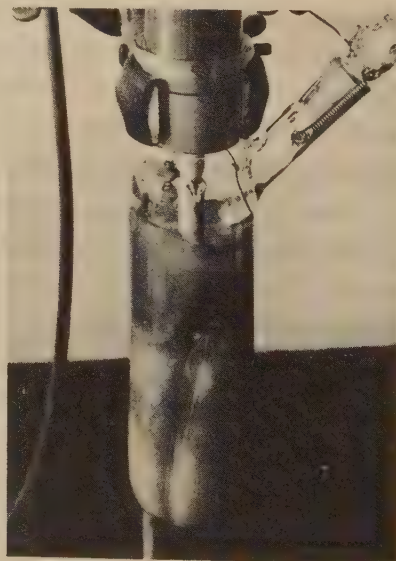


Abb. 2 Apparatur zur Messung der Kinetik der Gomberg-Reaktion

Reaktionsordnung der Stickstoffbildung aus der Einzelmessung

Als man die Meßwerte der Stickstoffbildung der Gomberg-Reaktion von 0.0445 Mol/l Benzoldiazoniumchlorid bei pH 8.5 gemäß dem Zeitgesetz der 2. Ordnung auftrug, fand man eine lineare Beziehung.

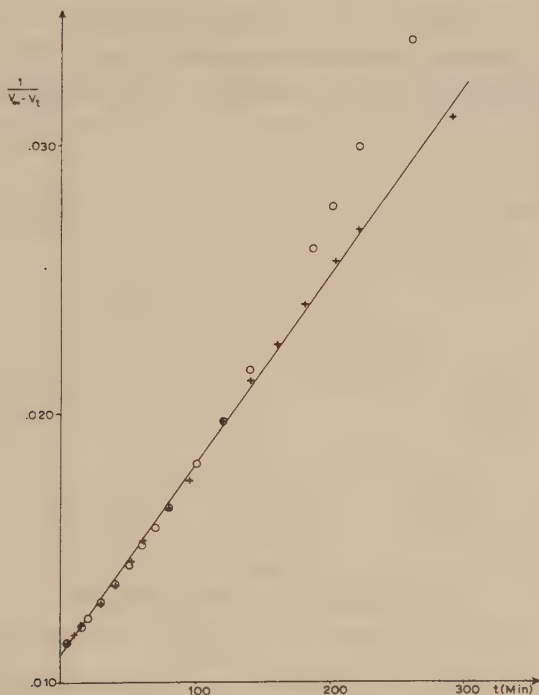


Abb. 3

Kinetik der Stickstoffentwicklung der Gomberg-Reaktion

0.044 Mol/l $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$ bei pH 8.5 in gleichen Volumen Puffer und Benzol bei 20°C

Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit diente im folgenden die Zeit, innerhalb der die Hälfte des Gesamtstickstoffs freigesetzt war (Halbwertszeit).

Bei sämtlichen beschriebenen Ansätzen wurden die Produkte gaschromatographisch auf ihren Gehalt an Biaryl untersucht. Die Ausbeuten schwanken zwischen 20 und 50 %. Stickstoff wurde im allgemeinen zwischen 55 und 85 % gefunden (Tab. 5-10, Versuchsteil).

Die pH-Abhängigkeit

Die pH-Abhängigkeit der Gomberg-Reaktion wurde bei pH 6.5, 8.5, 10.5 und 12.0 bestimmt. Für das unsubstituierte Diazoniumsalz beträgt die "Halbwertszeit" bei pH 6.5 132 Min., bei pH 8.5 87-95 Min., bei pH 10.5 23-25 Min. (19.6 Min.) und bei pH 12.0 1.5-1.6 Min. Wenn man bedenkt, daß der pK_S für das Diazonium/Diazotat-Gleichgewicht bei 11.9 liegt ^{30, 31}, so ist dieses Ergebnis mit dem vorgeschlagenen Mechanismus in Einklang. Die Gasentwicklungskurven sind in Abb. 4 dargestellt, wobei die Kästchenbreite jeweils die experimentelle Fehlergrenze angibt.

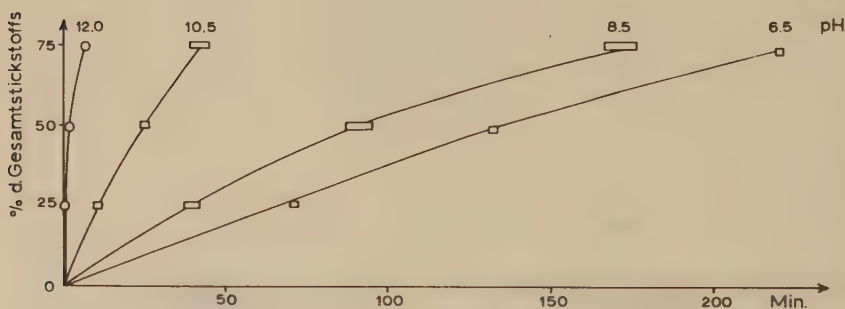


Abb. 4

pH-Abhängigkeit der Gomberg-Reaktion

0.044 Mol/l $C_6H_5-H_2^{\oplus}Cl^{\ominus}$ in gleichen Volumen Puffer und Benzol bei 20°C

Die pH-Abhängigkeit der Reaktion des m-Chlor-benzoldiazoniumchlorids zeigt im wesentlichen dasselbe Ergebnis. Die Zeit, nach der 40 % des Gesamtstickstoffs entwickelt waren, betrug bei pH 6.5 115-127 Min., bei pH 8.2 rund 2-3 Min., während bei pH 10.5 4-5 Sek. und bei pH 12.0 3-6 Sek. gemessen wurden. Der pK_S für das Diazonium/Diazotat-Gleichgewicht ist hier 10.7.

Bei der Zersetzung des p-Nitro-benzoldiazoniumchlorids (der pK_S des Diazonium/Diazotat-Gleichgewichts liegt bei 9.44) ergibt sich qualitativ dasselbe Bild. Jedoch unterscheidet sich die Form der Gasentwicklungskurve von den Kurven der beiden anderen Diazoniumsalze. Zu Beginn der Reaktion geht die Stickstoffentwicklung ziemlich schnell vor sich, um sich dann plötzlich zu verlangsamen, so daß in der Gas-

entwicklungskurve ein Knick auftritt. Dieser Knickpunkt findet sich umso früher, je stärker alkalisch die Reaktionslösung ist. Er tritt beim pH-Wert 12,0 schon auf, wenn erst 35-45 % des Gesamtstickstoffs entwickelt sind, bei pH 10,5 nachdem 68-72 % Stickstoff entwickelt sind, bei pH 8,2 bei 79-80 %; bei pH 6,5 verläuft die Gasentwicklungskurve vollkommen stetig.

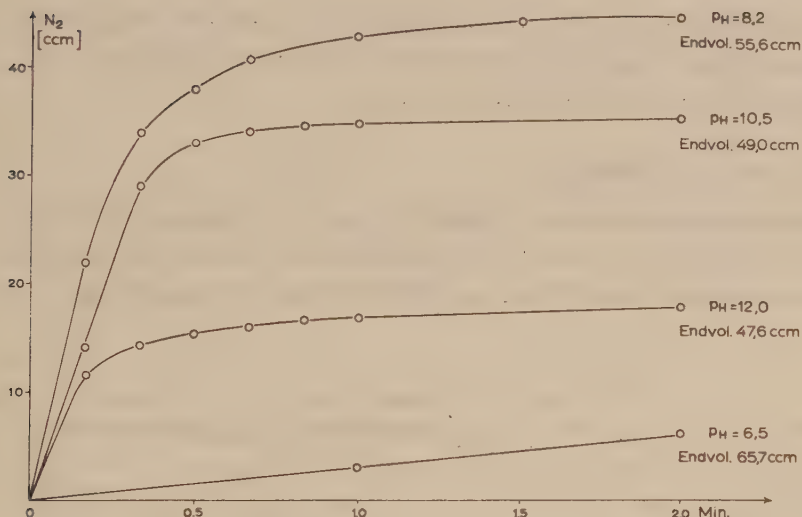


Abb. 5

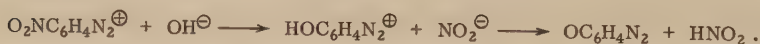
Stickstoffentwicklungskurven der Gomberg-Reaktion

0,44 Mol/l $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ in gleichen Volumen Puffer und Benzol bei verschiedenen pH-Werten

Dieser Befund deutet auf die Bildung des Isodiazotates hin, die ja beim p-Nitrobenzoldiazonium-Ion besonders leicht erfolgt ⁴³. Das Isodiazotat steht nicht in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht mit dem Diazonium-Ion ⁴⁴. Wenn nur noch Isodiazotat vorliegt, kann der langsame Übergang in das Diazonium-Ion für die Diazoanhydridbildung RG-bestimmend werden. Ob stereoisomere Diazoanhydride nachweisbar sind scheint zweifelhaft, da das Gleichgewicht mit Diazonium- und Diazotat-Ionen (s.S. 5) eine rasche Isomerisierung ermöglicht. Die gleiche Umlagerung wurde,

wenn auch nur in ganz verdünnter Lösung, beim m-Chlor-benzoldiazoniumchlorid beobachtet (Tab. 8, Zeile 1). In konzentrierter Lösung kann die unimolekulare Isodiazotatbildung nicht mit der Diazoanhydridbildung konkurrieren.

LEWIS und SUHR ⁴⁵ diskutierten für die Umsetzung von p-Nitro-benzoldiazoniumsalz mit Lauge folgende Möglichkeit:



Jedoch erscheint dieser Reaktionsweg als Ursache für die plötzlich verlangsamte Gomberg-Reaktion als nicht wahrscheinlich, da die Reaktionsgeschwindigkeit der nucleophilen Substitution ziemlich klein sein dürfte.

Die Konzentrationsabhängigkeit

Die Konzentrationsabhängigkeit der Stickstofffreisetzung aus dem unsubstituierten Diazoniumsalz bei pH 12.0 zeigt, daß die "Halbwertszeit" mit fallender Konzentration drastisch zunimmt, wie man es bei einer Reaktion höherer Ordnung erwartet.

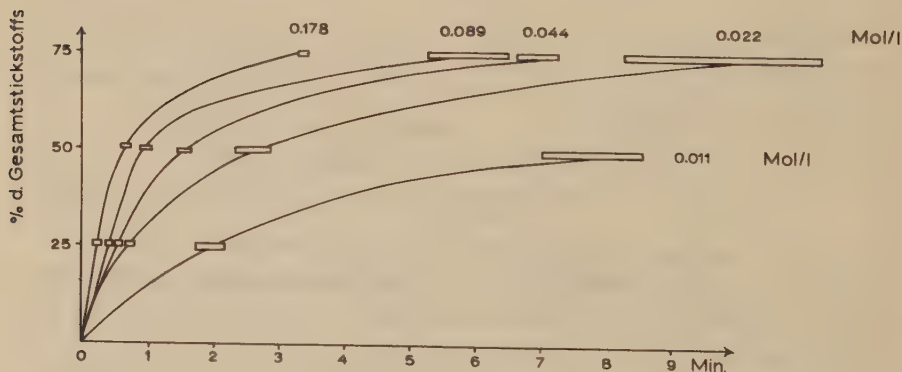


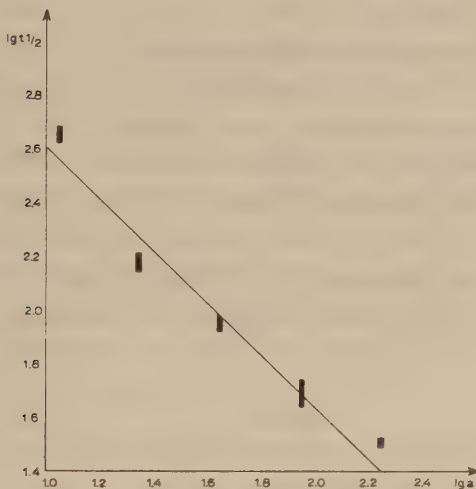
Abb. 6

Einfluß der Konzentration von $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ auf die Gomberg-Reaktion bei pH 12.0 und 20°C in gleichen Volumina Puffer und Benzol

Mit Hilfe dieser Meßdaten ließ sich die Reaktionsordnung nach folgender Gleichung berechnen ⁴⁶

$$\log t_{1/2} = \log f(n, k) - (n-1) \log a$$

Es besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus der Halbwertszeit und dem Logarithmus der Anfangskonzentration a an Diazoniumsalz. Die Steigung $1-n$ beträgt -0.96 , daraus folgt die Reaktionsordnung $n \approx 2$.



$$\lg t_{1/2} = \lg f(n, k) - (n-1) \lg a$$

$$\text{Steigung} = 1 - n = -0.96$$

$$\text{Reaktionsordnung} \approx 2$$

Abb. 7

Reaktionsordnung der Gomberg-Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid bei pH 12.0

Bei den beiden erwähnten substituierten Diazoniumsalzen erhält man ebenfalls eine sehr deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration. In beiden Fällen wurden die Messungen bei pH 10.5 durchgeführt. Die Meßwerte finden sich in Tab. 8 und Tab. 10.

D. KREUZUNGSEXPERIMENTE BEI DER GOMBERG-REAKTION

Eine weitere sehr gute Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus lieferte ein Kreuzungsversuch, bei dem die Gomberg-Reaktion mit einem Gemisch von Benzoldiazoniumchlorid und p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid bei pH 8.5 durchgeführt wurde. Das Diazoniumsalz/Diazotat-Gleichgewicht liegt bei diesem pH für die unsubstituierte Verbindung noch völlig auf der Seite des Diazoniumsalzes ($pK_S = 11.9$), während bei der p-Nitroverbindung bereits eine beträchtliche Menge Diazotat im Gleichgewicht vorhanden ist ($pK_S = 9.4$). Dementsprechend war die Reaktion der substituierten Verbindung nach 50 Sek. schon sehr weit fortgeschritten. Bei der unsubstituierten Verbindung wurde 10mal soviel Diazoniumslaz eingesetzt wie im vorhergehenden Fall. Trotzdem fand man nach 50 Sek. nur 0.9% N_2 und 0.2% Biphenyl. Die höchste Ausbeute an Stickstoff, Biphenyl und p-Nitrobiphenyl wurde erhalten, als beide Diazoniumverbindungen gemeinsam zersetzt wurden. Tab. 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1

Gomberg-Reaktion eines Diazoniumsalzgemisches ($Ar-N_2^+Cl^- + Ar'-N_2^+Cl^-$)
in 80 ccm Boratpuffer und 80 ccm Benzol bei pH 8.5 und 20°C

Ar = C ₆ H ₅		Ar' = p-NO ₂ -C ₆ H ₄		N ₂ (Normalbed.)		Biphenyl		p-Nitrobiphenyl	
mg	mMol	mg	mMol	ccm	mMol	mg	mMol	mg	mMol
1406	10.0	-	-	1.93	0.086	2.5	0.015	-	-
1406	10.0	186	1.0	18.4	0.822	17.9	0.116	109	0.547
-	-	186	1.0	10.5	0.47	-	-	80	0.401

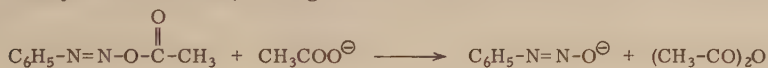
Die Reaktionen wurden nach 50 Sek. gestoppt.

Die Salze zerfallen also nicht unabhängig über ihre Diazohydroxyde. Eine Erklärung bietet die Bildung gemischter Diazoanhydride. Zu Beginn des Kreuzungsexperimentes liegt das Gleichgewicht für die p-Nitro-Verbindung weitgehend auf der Seite des Diazotats. Das Diazotat reagiert u.a. mit dem unsubstituierten Diazoniumsalz zum gemischten Diazoanhydrid. Die Konzentration an Diazoanhydrid ist also größer als bei der getrennten Zersetzung der beiden Diazoniumverbindungen. Die Tatsache, daß die Ausbeuten an beiden Biarylen stark gestiegen sind, zeigt, daß die gemischten Diazoanhydride auf zwei Wegen Stickstoff abgeben können.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Gomberg-Reaktion von 10.0 mMol Benzoldiazoniumchlorid nach 9 Min. gestoppt. Während der Versuchsdauer ließ man die Lösung von 1 mMol p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zufließen. Die Stickstoffausbeute war 4mal so groß und die Biphenylausbeute fast 6mal so groß wie beim Blindversuch.

E. REAKTION VON BENZOLDIAZONIUMFLUOROBORAT MIT TETRAMETHYL-AMMONIUMACETAT IN ACETONITRIL

Um zu überprüfen, ob Diazoester spontan homolytisch zerfallen, wurde Benzoldiazoniumfluoroborat in wasserfreiem Acetonitril mit Tetramethyl-ammoniumacetat umgesetzt. Es bildeten sich rasch 69-79% Stickstoff, aber nur 2-3% CO₂. Eine weitergehende Produktanalyse wurde nicht durchgeführt. Die Bildungsgeschwindigkeit des Stickstoffs wurde nur qualitativ verfolgt. Die Versuche sprechen gegen den spontanen Zerfall eines Diazoesters. Es bleibt zu untersuchen, ob bei dieser Reaktion ebenfalls Diazoanhydride entstehen, z. B. gemäß:



Die Kinetik der Stickstoffentwicklung sollte eine Überprüfung ermöglichen.

F. DIE ZERSETZUNG VON BENZOLDIAZONIUMCHLORID IN PYRIDIN/WASSER

Die Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin/Wasser zeigte keinerlei Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Zeit, nach der 40% des Gesamtstickstoffs entwickelt waren, schwankte zwischen 8 und 11 Min., wobei keine Beziehung zur Konzentration des Diazoniumsalzes bestand. Obwohl 0.125 bis 2.00 g Diazoniumsalz in 80 ccm Lösungsmittel zersetzt wurden, war bei allen Versuchen die Stickstoffausbeute nach 10 Sek. fast gleich groß (6.6-7.4 ccm, korrr.; bei 2 Versuchen 5.9 und 7.7 ccm). Von diesem Zeitpunkt ab schritt die Reaktion sehr viel langsamer vorwärts; es trat also in der Gasentwicklungskurve ein Knick auf.

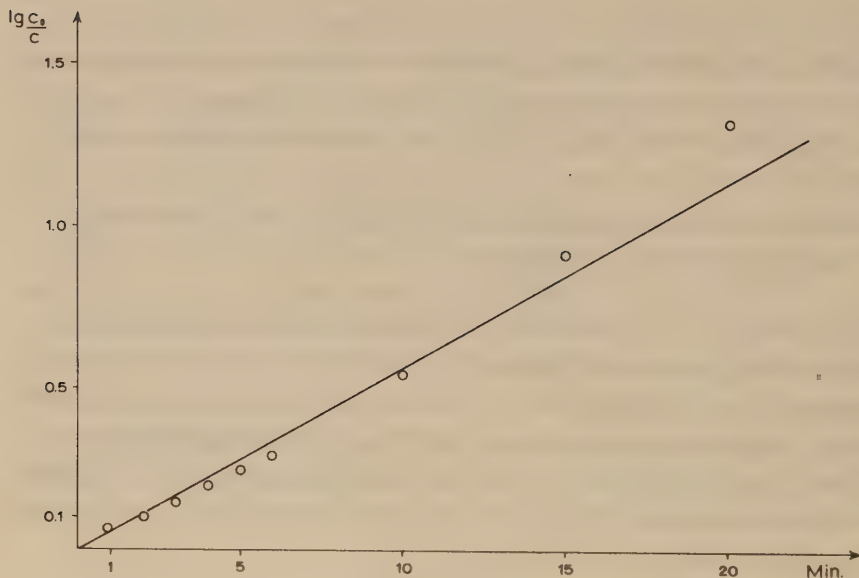


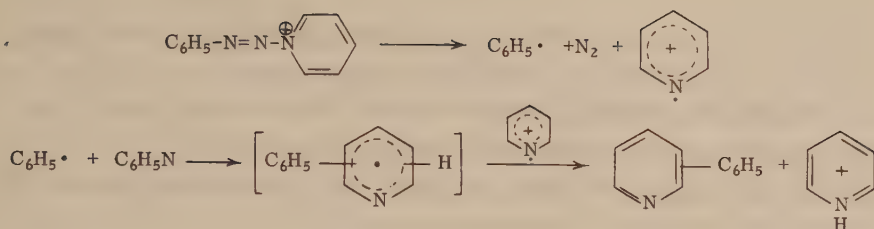
Abb. 8

Kinetik der Stickstoffentwicklung der Reaktion von 0.044 Mol/l $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ mit 80 ccm Pyridin/Wasser (7: 1) bei 20° , aufgetragen nach dem Zeitgesetz der 1. Ordnung

Dieser Befund läßt sich dadurch deuten, daß nur in der Anfangsphase die normale Diazoanhydridbildung aus dem Gleichgewichtsgemisch an Diazonium- und Diazotat-Ionen erfolgt. Nach 10 Sek. hat das Diazoniumsalz quantitativ mit Pyridin zum N-Benzol-azo-pyridinium-Ion gekuppelt.



Im weiteren Teil der Phenylierungsreaktion ist entweder die Ionisation des Pyridiniumsalzes zum Diazoniumion der langsamste Schritt, dem sich die übliche rasche Diazoanhydridbildung anschließt, oder das Pyridiniumsalz zerfällt selbst langsam in Phenylradikal, Stickstoff und Pyridinradikal-Ion.

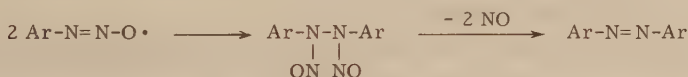


Dieser Mechanismus wurde von R.A.ABRAMOVITCH und J.G.SAHA ⁴⁷ für Phenylie-rungen mit Benzoldiazoniumfluoroborat in wasserfreier Suspension in aromatischem Solvens und Pyridin diskutiert, ohne jedoch gesichert worden zu sein.

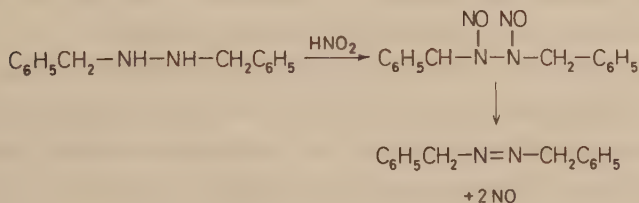
G. VERSUCHE ZUM CHEMISCHEN NACHWEIS VON DIAZOTATRADIKALEN

Untersuchung von ¹⁵N-markierten Azoverbindungen

Bereits GOMBERG ⁴⁸ fand, daß Azotoluol ein Nebenprodukt der Gomberg-Reaktion von p-Toluoldiazoniumchlorid in Benzol ist. Die Annahme, daß die Azoverbindung durch Dimerisierung von Diazotat-Radikalen entsteht, liegt nahe.



THIELE ⁴⁹ hatte nämlich beobachtet, daß Dinitrosoverbindungen von Dimethyl- bzw. Dibenzylhydrazin unter NO-Abspaltung leicht Azoverbindungen liefern.



¹⁵N-Markierung am äußeren N-Atom des Diazonium-Ions, die sich durch Diazotieren mit Na¹⁵NO₂ leicht erreichen läßt, bot die Möglichkeit diese Hypothese nachzuprüfen. Die Gomberg-Reaktion wurde mit p-Toluoldiazoniumchlorid, das mit 1.61% bzw. mit

2,86% ^{15}N markiert war, durchgeführt. Aus den Reaktionsprodukten isolierte man Azotoluol in 0,26proz. Ausbeute durch Destillation und Chromatographie. Ebenfalls mit 2,86% ^{15}N markiertes Benzoldiazoniumchlorid wurde in einer Gomberg-Reaktion mit Toluol umgesetzt, um das dabei entstandene Azobenzol zu untersuchen.

Als Vergleichssubstanz zur ^{15}N -Bestimmung stellte man aus denselben Diazoniumsalzlösungen durch Kuppeln mit β -Naphthol Azofarbstoffe her.

Fand man in der isolierten Azoverbindung nur den natürlichen ^{15}N -Gehalt von 0,365%, so war dies eine gute Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus; fand man jedoch die gleiche Markierung wie im Diazonium-Ion, so mußte die Bildung der Azoverbindung nach einem anderen Mechanismus erfolgt sein. Die dritte Möglichkeit, bei der beide N-Atome der Azoverbindung aus der markierten äußeren Position des Diazonium-Ions stammen, bei der also die doppelte Anreicherung als im Diazoniumsalz zu erwarten wäre, schied als unwahrscheinlich von vorneherein aus.

Der beobachtete ^{15}N -Gehalt im Azotoluol bzw. Azobenzol lag zwischen den Extremen. In allen Fällen fand sich bei der massenspektroskopischen Untersuchung eine gewisse ^{15}N -Anreicherung in der Azoverbindung und zwar beim Azotoluol aus dem Versuch mit 1,61% Markierung 0,609% ^{15}N , beim Azotoluol aus dem Versuch mit der höheren Markierung 1,052% ^{15}N und beim Azobenzol 0,861%.

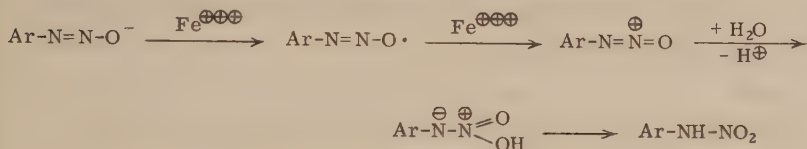
Wenn man annimmt, daß beide und nur die beiden diskutierten Bildungsweisen der Azoverbindungen möglich sind, so läßt sich der Anteil der Reaktionswege aus dem ^{15}N -Gehalt der Produkte berechnen. Durch lineares Interpolieren zwischen dem natürlichen ^{15}N -Gehalt von 0,365% und dem ^{15}N -Gehalt der β -Naphthol-Azofarbstoffe von 1,61 und 2,83% ^{15}N läßt sich ermitteln, daß die Reaktion im ersten Fall zu 80%, beim Versuch mit der stärkeren Anreicherung zu 72% und beim Versuch mit dem Azobenzol zu 80% über eine Rekombination der Diazotat-Radikale verlaufen ist.

Beim N-Nitrosoacetanilid-Zerfall wurde in gleicher Weise mit ^{15}N -Markierung festgestellt, daß die ebenfalls aufgefundene Azoverbindungen nicht durch Kupplung von Diazotat-Radikalen entstanden ²⁵. Dies bestätigt, daß zwei verschiedene Reaktionswege zu Azoverbindungen führen. Man könnte verstehen, daß bei der Gomberg-Reaktion die Dimerisation der Diazotat-Radikale überwiegt, da die Reaktionszeiten viel kürzer sind und daher auch die Stationärkonzentration an Diazotat-Radikalen höher sein muß als beim N-Nitrosoacetanilid-Zerfall. Durch Bestimmung des ^{15}N -Gehaltes von Azoverbindungen, die bei verschiedenem pH bzw. wechselnder Konzentration gebildet wurden, ließe sich diese Annahme überprüfen.

Oxydation von Diazotaten

Oxydation mit $K_3Fe(CN)_6$

E. BAMBERGER und L. STORCH⁵⁰ hatten 1893 Benzoldiazotat mit $K_3Fe(CN)_6$ oxydiert und dabei Nitranilin und unter anderem etwas Azobenzol erhalten. Es erscheint möglich, daß die Reaktion über Diazotat-Radikale verläuft, da Ferricyanid durch Entzug eines Elektrons oxydierend wirkt⁵¹.



Bei der Nacharbeitung konnten nur 11-13% des Nitranilins isoliert werden. Als die Oxydation unter intensiver Durchmischung mit Cumol erfolgte, ließ sich gaschromatographisch kein Dicumyl nachweisen. Dies zeigt, daß keine reaktive radikalische Zwischenstufe während der Reaktion entsteht. Der Oxydationsmechanismus ist zwar in keiner Weise gesichert, die Versuche widersprechen jedoch der angenommenen Stabilität von Diazotat-Radikalen nicht.

Elektrolytische Oxydation

Bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung von Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat an Pt-Elektroden schied sich an der Anode eine cremefarbene, sehr zersetzliche und explosive Substanz ab. Dieselbe Verbindung konnte auch durch Ansäuern einer Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat-Lösung mit verd. Salzsäure oder Salpetersäure hergestellt werden, wie durch Vergleich der IR-Spektren zu erkennen war. Es handelt sich also nicht um ein Oxydationsprodukt. Eine weitere Untersuchung der Substanz war wegen der Zersetzlichkeit unmöglich. Die Verbindung gab die Liebermannsche Probe nicht. IR-Absorption³³ findet man bei 3200, 1600, 1480, 1110 und 850/cm. Die Bande bei 3200/cm kann eine schwache NH-Bande sein. Die übrigen Banden sprechen für ein Diazoanhydrid.

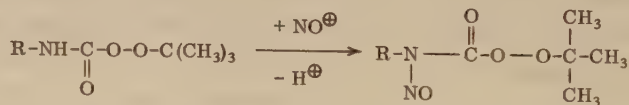
Oxydation mit Halogenen

Oxydierte man Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat in ätherischer Suspension mit Brom, so konnte man aus dem Filtrat gelbe äußerst zersetzliche Kristalle isolieren, die sich

an der Luft sofort zersetzen. Qualitativ wurde festgestellt, daß die ätherische Lösung der gelben Substanz Jod addiert. Auch beim unsubstituierten Diazotat findet mit Chlor eine Reaktion statt. Da sich diese Methode in Bezug auf das Lösungsmittel und das Oxydationsmittel (Cl_2 , Br_2 , J_2 , PbO_2 , $\text{Pb}(\text{acetat})_4$) sehr weit variieren läßt, ist es denkbar, daß auf diese Weise verschieden substituierte Diazotat-Radikale hergestellt oder ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden können. Ob auf dem Wege der Oxydation von syn- und anti-Diazotaten eine Klärung des Isomerieproblems der Diazotate möglich ist, bleibt zu untersuchen.

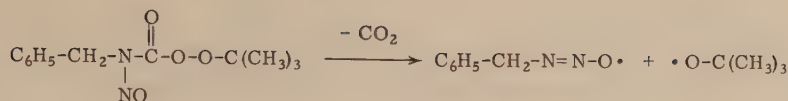
Versuche zur Erzeugung von Aryl- und Alkyldiazotat-Radikalen durch Perester-Zersetzung

Im Rahmen der Suche nach chemischen Hinweisen für die Existenz von Diazotat-Radikalen lag der Gedanke nahe, sie durch thermischen Zerfall von Perestern folgenden Typs herzustellen:



Die Perester sollten durch Nitrosieren der teilweise bekannten Peroxycarbamate erhalten werden. Trotz Anwendung verschiedener Nitrosierungsmethoden wurde aus N-Phenylperoxycarbat und N-p-Methoxy-phenylperoxycarbat keine Nitrosoverbindung gewonnen. Nur aus N-Benzylperoxycarbat konnte durch Nitrosieren mit N_2O_3 in THF das gelbe ölige N-Nitroso-N-benzyl-tert.-butylperoxycarbat analysenrein dargestellt werden.

Beim Zerfall dieses Peresters in benzolischer Lösung im Magnetfeld des ESR-Gerätes war allerdings kein Benzyl-diazotat-Radikal nachweisbar. Auffallend ist jedoch die Tatsache, daß die IR-spektroskopisch ermittelte Halbwertszeit des thermischen Zerfalls der Verbindung in Benzol bei 55.5° nur 12.5 Min. beträgt. N-Phenylperoxycarbat ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) dagegen zerfällt bei 60° mit einer Halbwertszeit von 60 Min., N-Alkylperoxycarbamate sind noch stabiler. Die RG homolytischer Peresterthermolysen läuft meist der Stabilität dabei gebildeter Radikale parallel ⁵². Die erhöhte Labilität des N-Nitroso-N-benzyl-peroxycarbamates spricht dafür, daß die Stabilität der N-Benzyl-diazotat-Radikale die homolytische Fragmentierung beschleunigt.

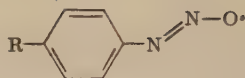
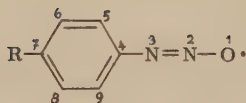


Ein 10proz. Zusatz von Styrol zur Reaktionslösung beeinflusste die RG kaum, es kann sich demnach nicht um einen induzierten Zerfall handeln. Führt man die Peresterthermolyse in Styrol durch, so entsteht nur sehr wenig Polystyrol. Titration des Peresters mit Jodlösung in Toluol zeigte, daß nur 35-45 Mol% Jod entfärbt wurden; die Lösung mußte gegen Ende der Reaktion bis zum Sieden erhitzt werden. Die beiden zuletzt erwähnten Tatsachen weisen auf die Bildung relativ stabiler Radikale hin. Dieselben Erscheinungen werden auch beim N-Nitrosoacetanilid-Zerfall beobachtet ^{24, 25, 53}. Die CO₂-Ausbeute beim Zerfall des Peresters in Toluol betrug 68-77%, während die Stickstoffausbeute mit 26-37% niedrig war. Aceton wurde zu 12-13%, t-Butanol zu 42-46% gefunden. An weiteren Produkten wurden lediglich 20% Benzaldehyd gefaßt. Wie es zur Bildung von Benzaldehyd kommt läßt sich erst klären, wenn weitere Produkte isoliert werden können, was bisher nicht gelang. Als Konkurrenzreaktion zum radikalischen Zerfall erscheint ein ionischer Peresterzerfall durchaus möglich.

H. NACHWEIS DER DIAZOTAT-RADIKALE DURCH ESR-SPEKTROSKOPIE

Die Ergebnisse der geschilderten Versuche zum Nachweis der Diazotat-Radikale bei der Gomberg-Reaktion können nur als Hinweise gewertet werden. Bei der in vieler Hinsicht nahe verwandten Phenylierungsreaktion ^{25, 53} mit N-Nitrosoacetanilid gelang jedoch der direkte Nachweis des Benzoldiazotat-Radikals durch sein ESR-Spektrum ⁵⁴. Die Eichung mit Diphenylpicryl-hydrazyl ergab einen g-Wert von 2.0055. Eine Analyse des Spektrums des Diazotat-Radikals lieferte 2 Kopplungskonstanten für die beiden Stickstoffatome ($a^{\text{N}} = \pm 11.61$ bzw. ± 1.67) und drei Kopplungskonstanten für die aromatisch gebundenen Wasserstoffe ($a^{\text{H}} = -2.60$ (2 Kerne); -2.73 ; $+0.89$ (2 Kerne)). Ein mit Hilfe dieser Werte berechnetes Spektrum stimmte mit dem experimentellen überein. Zwei Fragen blieben jedoch offen.

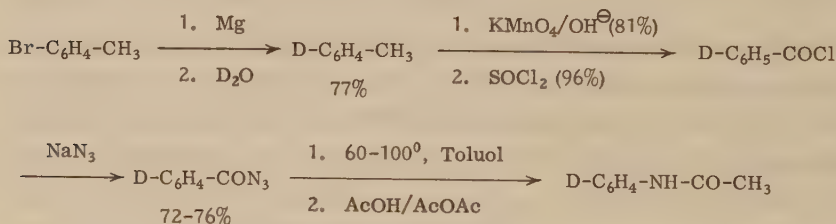
1. Welchem N-Atom ist die große Kopplungskonstante zuzuordnen?
2. Entspricht die einfach auftretende Wasserstoff-Kopplungskonstante dem p-ständigen H und sind die beiden Paare von Kopplungskonstanten dem m- und o-Wasserstoff zuzuordnen, wie man es für ein linear gebautes Diazotat-Radikal erwarten könnte?



Das Diazotat-Radikal könnte aber auch gewinkelt vorliegen und, falls die Rotation um die C-N-Bindung genügend langsam ist, zwei verschiedene o-Kopplungen besitzen, von denen eine mit der p-Kopplung übereinstimmt. Diese Struktur würde in Analogie zur Struktur des Phenylazids⁵⁵ und der Oximradikale³⁷⁻³⁹ stehen; ähnliche Verhältnisse wurden bei den Radikalen des Azobenzols⁵⁶, aromatischer Aldehyde^{57, 58} und bei Nitrosoverbindungen gefunden^{59, 60}.

Es wurde versucht, die zweite Frage mit Hilfe der ESR-Spektren⁴⁾ p-substituierter Benzoldiazotat-Radikale zu klären. Beim Zerfall der Nitrosoverbindungen des p-Fluor-acetanilids, p-Chlor-acetanilids, p-Methoxy-acetanilids, N-Acetyl- α -naphthylamins, p-tert.-Butyl-acetanilids und p-D-Acetanilids in Benzol erhielt man ESR-Spektren, die mit Ausnahme derjenigen, des Fluorderivates durch 3 Signalgruppen im Abstand von ca. 12 Gauß gekennzeichnet sind; die erzielte Auflösung war jedoch nur beim p-tert.-Butyl- und beim p-D-Derivat für eine detaillierte Analyse hinreichend groß.

Die Darstellung des p-tert.-Butyl-acetanilids erfolgte nach Literaturangaben⁶¹. p-D-Benzoylchlorid wurde ähnlich der o-deutierten Verbindung⁶² aus p-Bromtoluol bereitet:



Das Azid⁶³ wurde nach NAEGELI et.al.⁶⁴ direkt in p-D-Acetanilid übergeführt. NMR-Spektrum und Massenspektrum sicherten 87.7% D-Gehalt in p-Stellung, der beim Nitrosieren in Eisessig/Acetanhydrid auf 78.5% zurückging.

Abb. 9 und 10 zeigen die beim Zerfall von p-tert.-Butyl- bzw. p-D-Nitrosoacetanilid in Benzol beobachteten ESR-Spektren der entsprechenden Diazotat-Radikale.

⁴⁾ Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Binsch für die Auswertung der ESR-Spektren und die damit verbundene Klärung der Fragen bezüglich der Struktur der Diazotat-Radikale.

Tabelle 2

Kopplungskonstanten (a) der Benzoldiazotat-Radikale

Atom	a (Gauß)	a (Gauß)
	R = H	R = C(CH ₃) ₃
2	± 11.61	± 11.73
3	± 1.67	± 1.70
5.9	- 2.60	- 2.55
	- 2.73	- 2.71
6.8	0.89	0.90
7	- 2.60	

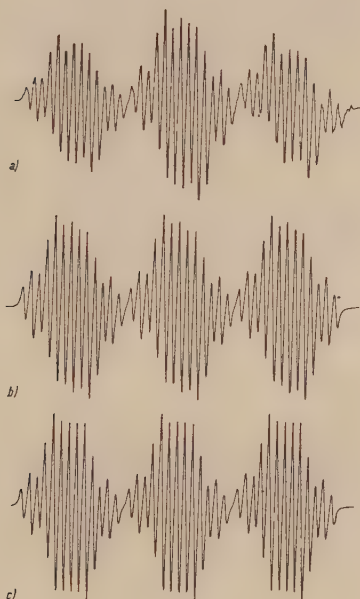


Abb. 9

ESR-Spektrum des p-tert.-Butyl-benzoldiazotat-Radikals

a) Experimentelles Spektrum; b) berechnetes Spektrum mit nicht identischen o-Kopplungen (Linienbreite 0.32 Gauß); c) berechnetes Spektrum mit identischen o-Kopplungen (2.55 Gauß)

Ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Spektrum des p-tert.-Butyl-benzoldiazotat-Radikals wurde mit den Parametern der Spalte 3 der Tab. 2 erhalten (Abb. 9). Erwartungsgemäß unterscheiden die so ermittelten Kopplungskonstanten sich nur geringfügig von den entsprechenden der unsubstituierten Verbindung. Eine nicht mehr aufgelöste weitreichende Kopplung zu den Protonen der tert.-Butylgruppe gibt sich in einer Linienverbreiterung von 0.18 auf 0.32 Gauß kund. Macht man die beiden o-Kupplungen identisch (2.55 Gauß), so resultiert das theoretische Spektrum der Abb. 9c. Das experimentelle Spektrum wird zwar immer noch befriedigend reproduziert, doch ist die Übereinstimmung merklich schlechter als mit dem Kurvenzug der Abb. 9b.

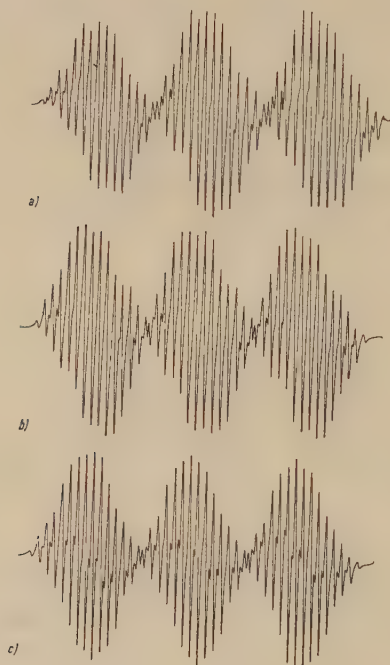


Abb. 10

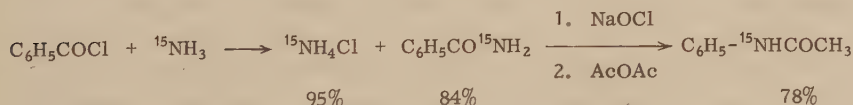
ESR-Spektrum eines Gemisches aus 21.5% Benzoldiazotat-
und 79.5% p-Deutero-benzoldiazotat-Radikal

a) Experimentelles Spektrum; b) und c) berechnete Spektren; siehe Text

Analoge Verhältnisse findet man auch bei der partiell in p-Stellung deuterierten Verbindung. Der Kurvenzug der Abb. 10b stellt die Überlagerung der theoretischen ESR-Spektren eines Gemisches von 21.5 Mol% Benzoldiazotat- und 78.5 Mol% p-D-Benzoldiazotat-Radikal dar. Die Überlagerung mehrerer Spektren mit verschiedenem Gewicht kann mit dem vorhandenen Rechenprogramm automatisch vorgenommen werden. Die Parameter der Deuteroverbindung ergaben sich aus den theoretischen Werten der Protioverbindung durch Ersatz eines Kernes mit Spin 1/2 und $a = 2.60$ Gauß durch einen Kern mit Spin 1 und $a = 0.40$ Gauß, entsprechend den gyromagnetischen Verhältnissen von Proton und Deuteron. Abb. 10c zeigt das berechnete Spektrum mit identischen o-Kopplungen (Ersatz eines Kernes mit Spin 1/2 und $a = 2.73$ Gauß durch einen Kern mit Spin 1 und $a = 0.42$ Gauß). An veränderten Intensitätsverhältnissen und am Auftreten zusätzlicher Feinstruktur im Mittelteil der Signalgruppe zeigt sich die deutliche Unterlegenheit dieser Zuordnung gegenüber derjenigen von Abb. 10b. Beide Substitutionsprodukte scheinen somit für eine gewinkelte Struktur der Benzoldiazotat-Radikale und eine "langsame" Rotation der Phenylgruppe um die C-N-Bindung "bezüglich der ESR-Zeitskala" zu sprechen.

Da theoretische Überlegungen keine eindeutige Zuordnung der beiden N-Kopplungskonstanten erlaubten, wurde diese Frage an einem Benzoldiazotat-Radikal geprüft, das am N-3 zu 30.5% mit ^{15}N markiert war.

Die Darstellung ^{15}N -markierten Acetanilids aus Benzoylchlorid und ^{15}N -Ammoniumchlorid +) folgte mit geringen Variationen ²⁵ Literaturangaben ⁶⁵:



Laut massenspektroskopischer Stickstoffanalyse ⁶⁶ enthielt das Präparat $30.5 \pm 0.2\%$ ^{15}N . Den gleichen Wert erhielt man aus dem Molekülpeak im Massenspektrum des Acetanilids selbst.

+) 31.65proz. Präparat des Office National Industriel de l'Azote, Paris.

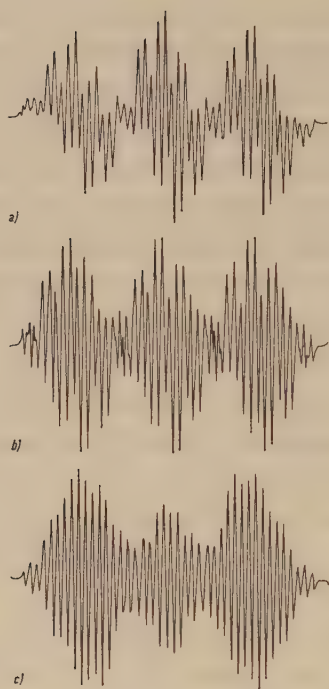


Abb. 11

ESR-Spektrum eines Gemisches aus 69.5% Benzoldiatotat- 30.5% Benzoldiazotat-
3-¹⁵N-Radikal

a) Experimentelles Spektrum; b) und c) berechnete Spektren (siehe Text)

Abb. 11a zeigt das ESR-Spektrum, welches beim Zerfall der mit ¹⁵N markierten Nitrosoverbindung in Benzol registriert wurde. Nach dem HUISGENschen Mechanismus ⁶⁷ der Diazoesterbildung und dem diskutierten Zerfallsmechanismus dieser Zwischenstufe ⁶⁸ verbleibt der markierte Stickstoff im entsprechenden Diazotat-Radikal am aromatischen Kern in Position 3.

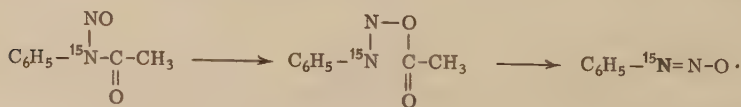


Abb. 11b und 11c zeigen zwei simulierte Summenkurven. Im theoretischen Spektrum der Abb. 11c wurde die große Stickstoffkopplung von 11.61 Gauß zu 30.5% durch die entsprechende ^{15}N -Kopplung ersetzt. Bei Abb. 11b ist dagegen die Zuordnung vertauscht. Es zeigt sich, daß dem Stickstoffkern in Position 3 eindeutig die kleinere Kopplung von 1.67 Gauß zukommt und daß die theoretische Voraussage ⁵⁴ hier zu einer qualitativ falschen Schlußfolgerung führte. Daran ändert sich auch nichts, wenn man die Parameter bei der Berechnung der theoretischen Spindichten in vernünftigen Grenzen variiert. Die Spindichte am N-2 bleibt stets betragsmäßig kleiner als diejenige am N-3.

Die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie bieten für den vorgeschlagenen Mechanismus der Gomberg-Reaktion und des N-Nitrosoacetanilid-Zerfalls ⁶⁸ eine starke Stütze. Der Nachweis einer gewinkelten Struktur der Diazotat-Radikale kann als Hinweis auf eine gewinkelte Struktur der Diazotate selbst gewertet werden. Die Oxydation von Diazotaten zu den Radikalen gewinnt dadurch an Aktualität. Vielleicht gelingt es auf diese Weise die alte Auseinandersetzung zwischen HANTZSCH und BAMBERGER über die Struktur der Diazotate ⁶⁹ zu klären.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. KINETIK DER GOMBERG-REAKTION

1. Präparative Arbeiten

a. Darstellung der Diazoniumsalze

Die Herstellung der Diazoniumsalze wurde in Eisessig durchgeführt ⁷⁰. Bei einem typischen Ansatz wurden 5 g (38.6 mMol) Anilinhydrochlorid in 12 ccm Eisessig mit 5.5 ccm Isoamylnitrit ⁷¹ in Suspension diazotiert. Die Reaktionstemperatur wurde mit Hilfe eines Eisbades unter 10°C gehalten. Die klare Reaktionslösung versetzte man bis zur beginnenden Trübung mit Tetrahydrofuran ⁺) und vollendete die Fällung mit Diäthyläther. Das Diazoniumsalz wurde abgesaugt und mit Äther mehrfach ausgewaschen. Das Produkt bewahrte man in einem kleinen Exsiccator im Eisschrank auf. Die Ausbeute betrug 4.6 g (85 %).

Das p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid ⁷² erhielt man durch Diazotieren von 3.5 g (20 mMol) p-Nitro-anilinhydrochlorid mit 2.7 ccm Isoamylnitrit in 12 ccm Eisessig. Das Produkt wurde ebenfalls mit Tetrahydrofuran und Diäthyläther ausgefällt. Die Ausbeute betrug 2.9 g (78%). Bei gleicher Arbeitsweise erhielt man aus 3.5 g (21.4 mMol) m-Chlor-anilinhydrochlorid 3.1 g (83%) Diazoniumsalz ⁷³.

Gehaltsbestimmung des Benzoldiazoniumchlorids ⁷⁴

Bei einigen Präparaten wurde eine kolorimetrische Gehaltsbestimmung durchgeführt. Hierzu wurden 50 mg Diazoniumsalz in einen 100 ccm fassenden Meßkolben eingewogen, in 50 ccm destilliertem Methanol gelöst und mit 115 mg β -Naphthol und 315 mg Kaliumacetat in Methanol versetzt. Nach dem Auffüllen mit Methanol wurde einmal auf das 5fache verdünnt und kolorimetrisch vermessen (Zeiss, Elko II, Filter S53/51).

Abb. 12 zeigt die Eichkurve.

Bei einer Einwaage von 47.6 mg Benzoldiazoniumchlorid wurde eine Extinktion von 0.70 gemessen, dies entspricht 0.16 mg/cm Azofarbstoff oder 45.3 mg (95.2%) Benzoldiazoniumchlorid. Eine zweite Probe ergab dasselbe Ergebnis (Einwaage 42.2 mg; Extinktion 0.649 entspricht 0.142 mg/cm Azofarbstoff oder 95.3 % Gehalt des Diazoniumsalz-Präparates).

⁺) Fällt man nur mit Diäthyläther, so erhält man häufig ein öliges Produkt.

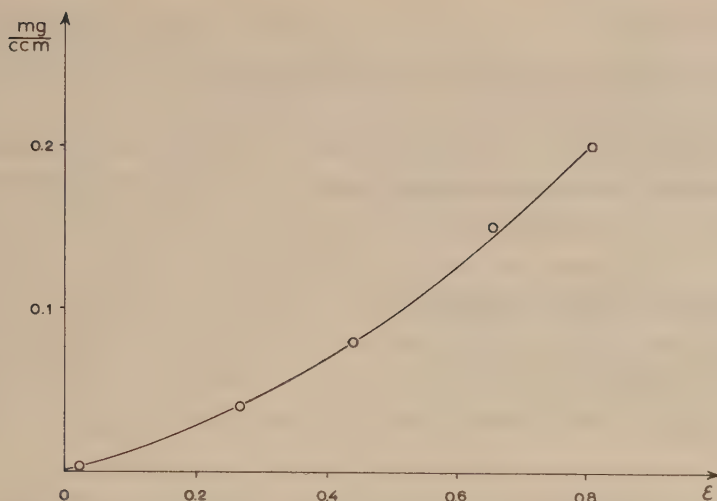


Abb. 12

Eichkurve zur kolorimetrischen Gehaltsbestimmung von Benzoldiazoniumchlorid

b. Herstellung der Pufferlösungen

Die verwendeten Pufferlösungen mußten eine möglichst große Pufferkapazität besitzen. Die Literaturangaben ⁷⁵ über ihren Gehalt wurden daher abgewandelt.

Phosphatpuffer vom pH 12.0

Um die beste Pufferzusammensetzung zu ermitteln, wurde eine konzentrierte NaHPO_4 -Lösung mit 1n Natronlauge in wechselndem Verhältnis gemischt und der pH-Wert gemessen. Hierbei bewährte sich Spezialindikatorpapier von Merck besser als die Glaselektrode. Die beste Pufferlösung für pH 12.0 enthielt 170 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und 5.06 g NaOH in 1 Ltr. Wasser.

Carbonatpuffer vom pH 10.5

Den Carbonatpuffer erhielt man durch Auflösen von 163.0 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 36.2 g NaHCO_3 in 1 Ltr. Wasser.

Boratpuffer vom pH 8.5

Für diesen Puffer wurden 128.0 g Borsäure und 23.0 g NaOH in 1 Ltr. Wasser gelöst.

Phosphatpuffer vom pH 6.5

Den Puffer vom pH 6.5 bereitete man durch Lösen von 197.0 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ und 75.0 g KH_2PO_4 in 1 Ltr. Wasser.

2. BESCHREIBUNG DER APPARATUREN

a. Arbeiten mit einer Schüttelmaschine

Unter Verwendung von Natriumacetatlösung

Je 500 mg (3.56 mMol) Benzoldiazoniumchlorid wurden in einem Rundkolben, der mit einer Gasbürette über einen PVC-Schlauch verbunden war, mit gleichen Volumina thiophenfreien Benzols und gesättigter Natriumacetatlösung versetzt und auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Bei zwei Versuchsreihen mit je 6 verschiedenen Konzentrationen (2-12 ccm je Phase) konnte kein charakteristischer Gang der Gasentwicklungsgeschwindigkeit oder der Biphenylausbeute festgestellt werden (s. Tab. 3).

Tabelle 3

Gomberg-Reaktion von 500 mg (3.56 mMol) Benzoldiazoniumchlorid
in gleichen Volumina Benzol und gesättigter Natriumacetatlösung
bei 25° auf der Schüttelmaschine

ccm Benzol	ccm N ₂ ^{a)}	% N ₂	Halbwertszeit ^{b)} (Min.)	Biphenyl mg %	
2	47.2	59	197	44	8
4	47.4	60	190	50	9
6	47.2	59	193	66	12
8	43.7	55	167	61	11
10	43.5	55	167	74	14
12	42.5	53	171	66	12

a) korrigiert

b) Zeitpunkt zu dem 50% des Endvolumens an Stickstoff entwickelt waren

Glykokollpuffer als wäßrige Phase

Auf der Suche nach einem geeigneten Puffer vom pH 12 bediente man sich einer Mischung von 103 ccm Glykokollösung (24 g in 100 ccm Wasser) mit 50 ccm 3.3n Natronlauge⁷⁵. Der pH wurde mit Spezialindikatorpapier von Merck geprüft. Beim Zufügen von 500 mg (3.56 mMol) Benzoldiazoniumchlorid in 1 ccm Wasser zu 12 ccm Benzol und 11 ccm Pufferlösung, der 3.56 mMol NaOH zugesetzt waren entwickelte sich trotz kräftigen Rührens nur 9-20% N₂. Zwischen den Phasen schied sich ein schweres, rasch verharzendes Öl ab. Bei tropfenweisem Zufügen von konz. HCl entwickelte sich an der Eintropfstelle kurz und kräftig Stickstoff. Vermutlich bildet Glykokoll mit dem Diazoniumsalz die Diazoaminoverbindung. Durch HCl wird sie wieder gespalten und es kann Diazoanhydrid entstehen.

b. Arbeiten in zylinderförmigen Reaktionsgefäßen mit KPG-Rührer

Da die Versuche auf der Schüttelmaschine kein befriedigendes Ergebnis lieferten, wurde die Reaktion im zylindrischen Dreihalskolben mit KPG-Rührer, an dessen Flügel Drahtschlingen befestigt waren, durchgeführt. Die Stickstoffbildung verfolgte man mit Hilfe einer Gasbürette. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung hing aber immer noch stark von der Form des verwendeten Reaktionsgefäßes ab. Teilweise wurden Kolben mit warzenförmigen Einbuchtungen zur Erzielung einer besseren Emulsion verwendet. Vor allem aber konnte der Einfluß der Rührgeschwindigkeit noch nicht eliminiert werden. Bei drei Versuchen, die unter denselben Bedingungen nur mit verschiedenen Rührgeschwindigkeiten (1000, 2000 und 3000 U/min) gemessen wurden, ergab sich mit steigender Drehzahl eine wesentlich schnellere Gasentwicklung. Der Glasrührer war auf die Dauer auch den mechanischen Beanspruchungen bei hohen Drehzahlen nicht gewachsen.

Tabelle 4

Gomberg-Reaktion von 500 mg (3.56 mMol) Benzoldiazoniumchlorid
in 320 ccm Benzol und gleichviel Phosphatpuffer vom pH 12.0
in einem zylindrischen Reaktionsgefäß mit KPG-Rührer
bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten (U/Min.)

U/Min.	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der			Ausbeute an Biphenyl	
			25%	50%	75%	mg	%
			Stickstoff entwickelt waren (Sek.)				
1000	20.8	26	73	147	326	70	13
2000	37.8	47	48	96	280	74	14
3000	17.4	22	36	72	193	68	12

c. Verwendung eines Metallrührers

Aus den angeführten Ergebnissen konnte man schließen, daß man eine experimentelle Anordnung braucht, bei der die Rührgeschwindigkeit einerseits genügend hoch ist, um eine perfekte Emulsion zu erzielen und sich andererseits über einen längeren Zeitraum konstant halten läßt. Auch erschien ein Reaktionsgefäß zweckmäßig, das den Rührstab möglichst engwandig umschloß. Schließlich wurde angestrebt, alle Messungen im gleichen Gefäß mit dem gleichen Lösungsmittelvolumen durchzuführen. Aus diesen Überlegungen heraus wurde ein Rührer +) aus V2A-Stahl entwickelt.

Der Hauptteil des Rührers besteht aus einem durchbohrten, zylindrischen Stahlstück, dessen unteres Ende in einem NS-40-Schliff ausläuft. In der Bohrung läuft ein in Kugellagern geführter Rührstab mit zwei dreiflügeligen Propellern (Ø 3 cm). Beide Kugellager laufen in einem Ölbad, das oben und unten mit je einem Simmerring gasdicht abgeschlossen ist. Oberhalb des Schliffes ist der Stahlkörper des Rührers mit einem Kühlmantel umgeben, um die Reibungswärme der Simmerringe abzuführen. Zur Vermeidung der Metallkatalyse bestehen die Außenhülle des Rührstabes und die Rührflügel aus Teflon. Ein Versuch den Rührstab zu emaillieren schlug fehl. Zum Antrieb diente ein Universalmotor der Firma M. Winter, München mit 40 Watt Leistung. Die Drehzahl kontrollierte man mit einem Stroboskop. Das Reaktionsgefäß ist 17.5 cm hoch

+) Herrn J. Greßirer vom Institut für Organische Chemie möchte ich für den Bau und die ideenreiche Mithilfe bei der Entwicklung des Rührers vielmals danken.

und besitzt 4.8 cm Durchmesser. Auf der Höhe der Flügel des Rührers, mit nur wenigen mm Abstand zu diesen, befindet sich am Kolben eine schräge Scharte, gegenläufig zur Stellung der Propellerflügel. Auf einem seitlichen Ansatz mit NS-14-Schliff sitzt ein 50-ccm-Tropftrichter mit Druckausgleich, der über einen dickwandigen Gummischlauch (Durchmesser 4 mm) mit einer Gasbürette verbunden ist. Eine Verbindung mit Kappillarrohren bewährt sich nicht, da bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten Gasstauung eintritt. Bei einigen Versuchen wurde der Tropftrichter durch eine Schwenkfalle mit seitlichem Gasableitungsrohr ersetzt (siehe auch Abb. 2). Das Reaktionsgefäß wurde in einem Colora Ultra-Thermostaten auf einer Temperatur von 20.0°C gehalten. Das Thermostatenkühlwasser durchfloß sowohl die Gasbürette als auch den Kühlmantel des Rührers.

3. DURCHFÜHRUNG DER MESSUNGEN

Die Messungen führte man in N₂-Atmosphäre mit stickstoffgesättigten Lösungen durch, da die entstehenden Radikale Sauerstoff aus der Luft absorbieren, wodurch die Gasmessungen verfälscht werden. Alle Lösungsmittel wurden daher vor Gebrauch unter Durchleiten von reinem Stickstoff gekocht, das Benzol nach der Reinigung mit Aluminiumchlorid, unter Stickstoff destilliert.

Im Reaktionsgefäß, das ebenfalls mit Stickstoff gespült war, wurden 80 ccm thiophenfreies Benzol und 70 ccm Pufferlösung vorgelegt. In der Pufferlösung waren außer der dem Diazoniumsalz äquivalenten Menge NaOH noch die festen Pufferbestandteile für zusätzliche 10 ccm Wasser gelöst. Das Diazoniumsalz, in 10 ccm Eiswasser gelöst, wurde entweder über den Tropftrichter oder mit Hilfe der Schwenkfalle zu der gerührten Emulsion gegeben.

Nach jeder Messung stellte man mit Hilfe eines Spezialindikatorpapiers von Merck den pH-Wert fest, nur in einigen Fällen hatte sich dieser um maximal 0.5 Einheiten geändert.

Die Rührgeschwindigkeit hat keinen Einfluß mehr auf die Gasentwicklung, wie die Versuche in Abb. 13 zeigen, die bei 2000 bzw. 3000 U/Min. gemessen wurden. Die zugehörigen Daten sind auf S. 36 in Tab. 5 in den beiden letzten Zeilen zu finden.

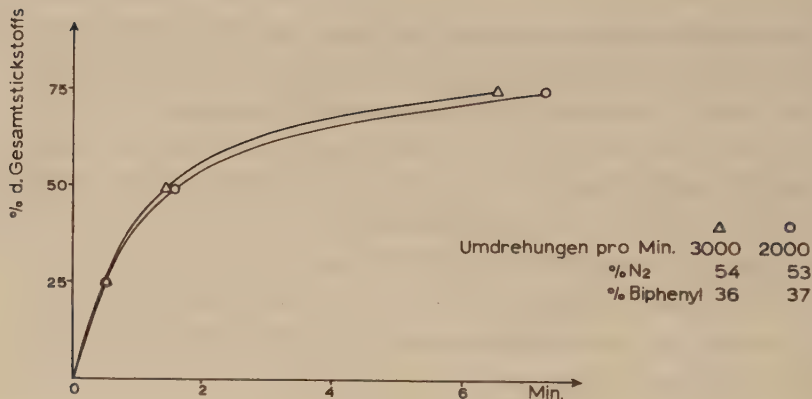


Abb. 13

N₂-Entwicklung aus 500 mg C₆H₅N₂⁺Cl⁻ in 80 ccm Benzol
und 80 ccm Phosphatpuffer vom pH 12.0 bei 20°C

4. GASCHROMATOGRAPHISCHE PRODUKTBESTIMMUNG

a. Diphenyl

Um den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute an Diphenyl festzustellen, wurden die Reaktionslösungen gaschromatographisch untersucht. Nach Beendigung der kinetischen Versuche wog man zu den Reaktionsmischungen etwa soviel Dibenzyl als Standard zu, wie als Diphenylausbeute zu erwarten war. Durch Umschütteln wurde gelöst, ehe man die beiden Schichten trennte. Die wäßrige Schicht schüttelte man mit Benzol aus und trocknete die vereinigten benzolischen Lösungen mit Magnesiumsulfat. Dann wurde soviel Benzol abdestilliert, bis etwa 5 ccm einer dunkelbraunen Lösung übrigblieben.

Etwa 30 µl davon wurden für jede Bestimmung in einen Perkin-Elmer-Fraktometer 116 analysiert. Vor und nach jeder Versuchsreihe wurde eine Probe einer Mischung von Diphenyl und Dibenzyl in Benzol gelöst und analysiert, um nach folgender Gleichung den Flächenfaktor für die quantitative Analyse zu bestimmen:

$$f = \frac{\text{Einwaage Diphenyl} \cdot \text{Fläche Dibenzylpeak}}{\text{Einwaage Dibenzyl} \cdot \text{Fläche Diphenylpeak}}$$

Die erhaltenen Faktoren schwankten zwischen 0.93 und 0.96. Zur Trennung diente eine 3 m lange Säule (Durchmesser 4 mm) mit 17% Apiezon L auf Ziegelmehl bei 220° und 2.2 atm. H₂ mit der Strömungsgeschwindigkeit 5.5-6 Ltr./Stde. Die Empfindlichkeit des Phillips Streifenschreibers (Type P2 2210 A/21 5mV) war im allgemeinen auf 2, die Papiervorschubgeschwindigkeit auf 30 eingestellt.

Der Diphenylpeak kam nach 8 cm, der Dibenzylpeak nach 13 cm. Die Flächen wurden mit einem Planimeter 2-4mal ausgemessen und die Ausbeuten nach der obigen Formel berechnet.

b. m-Chlordiphenyl

m-Chlordiphenyl wurde auf der gleichen Säule analysiert. Eine Erhöhung des H₂-Druckes auf 2.5 atm. erhöhte die Strömungsgeschwindigkeit auf 7.5-8 Ltr./Stde., der Flächenfaktor f betrug hier 1.12. Bei der Papiervorschubgeschwindigkeit von 30 kam der Dibenzylpeak nach 12 cm, der m-Chlordiphenylpeak nach 16.4 cm.

c. p-Nitrodiphenyl

Wegen der hohen Retentionszeit von p-Nitrodiphenyl wurde zur Trennung eine 1.5 m lange Säule gleichen Typs bei 220° und 2.5 atm. H₂-Druck und der Strömungsgeschwindigkeit von 8-8.8 Ltr./Stde. verwendet. Als Flächenfaktor errechnete sich der Wert 1.32. Der Dibenzylpeak erschien nach 5.3 cm, der p-Nitrodiphenylpeak nach 19.5 cm.

In den Reaktionslösungen des p-Nitrobenzoldiazoniumchlorids wurde häufig eine kleine Menge Diphenyl gaschromatographisch nachgewiesen.

5. MESSERGEBNISSE

a. pH-Abhängigkeit beim Benzoldiazoniumchlorid

Der pH-Wert änderte sich nur im Fall des Boratpuffers merklich von 8.5 auf 7.6 bzw. 7.8. Bei diesen Versuchen wurde noch kein Thermostat verwendet, das Reaktionsgefäß befand sich in einem großen Becherglas mit Wasser, dessen Temperatur zwischen 20 und 22° lag. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 5.

Tabelle 5

pH-Abhängigkeit der Gomberg-Reaktion von 500 mg (3,56 mMol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$
in 80 ccm Puffer (44,5 mMol/l) und 80 ccm Benzol bei 20-22°
mit Rührgeschwindigkeit 3000 U/Min.

pH	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der				Ausbeute an Biphenyl mg %	
			25%	50%	75%	90%		
			des Stickstoffs entwickelt waren (Min.)					
6.5	44.2	55	71	132	220	288	107	20
8.5	52.0	65	37	87	163	246	108	20
8.5	56.5	71	41	95	175	251	142	26
10.5	66.7	84	9.8	25	44	60	185	34
10.5	64.9	81	10.4	25	43	57	197	36
10.5	65.6	82	9.9	23	39	56	216	40
10.5	67.6	85	9.6	19.6	31	40	157	29
12.0	42.8	54	0.5	1.5	6.5	25.5	196	36
12.0 a)	41.9	53	0.5	1.6	7.2	20	201	37

a) Rührgeschwindigkeit 2000 U/Min.

b. Konzentrationsabhängigkeit beim Benzoldiazoniumchlorid

Der pH-Wert des Phosphatpuffers, in dem die Gomberg-Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen verfolgt wurde, änderte sich während der Reaktion praktisch nicht.

Tabelle 6

Einfluß der Konzentration von $C_6H_5N_2^+Cl^-$ auf die Gomberg-Reaktion
bei pH 12.0 und 20° in je 80 ccm Puffer und Benzol

Diazoniumsalz g	mMol/l	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der des Stickstoffs entwickelt waren				Ausbeute an Biphenyl	
				25% Sek.	50% Sek.	75% Min.	90% Min.	mg	%
0.125	11.1	16.2	82	92	264	11.2	54	44	32
0.125	11.1	17.6	88	63	236	19.3	60	68	50
0.250	22.3	35.1	88	39	169	11.5	42.5	129	47
0.250	22.3	30.3	76	42	136	8.4	26	128	47
0.500	44.5	42.8	54	28	87	6.5	25.5	196	36
0.500	44.5	41.9	53	30	94	7.3	20	201	37
1.00	89.0	129.5	81	18	44	6.5	86.6	421	38
1.00	89.0	129.6	81	22	56	5.4	89	412	37
2.00	178	275.5	86			3.3	29	807	37
2.00	178	272.5	86	9	32	3.4	27	848	39

c. pH-Abhängigkeit beim m-Chlor-benzoldiazoniumchlorid

Der pH-Wert änderte sich während der Messung bei einigen Versuchen geringfügig, die größte Abweichung fand sich bei 10,5 auf 11,0.

Tabelle 7

pH-Abhängigkeit der Gomberg-Reaktion von 623 mg (3.56 mMol) $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ in 80 ccm Puffer und 80 ccm Benzol bei 20°

pH	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der des Stickstoffs entwickelt waren (Min. /Sek.)				Ausbeute an m-Chlorbiphenyl	
			20%	40%	60%	80%	mg	%
6.5	65.1	82	64/	127/	200/	321/	376	56
6.5	66.5	83	55/	115/	183/	309/	370	55
8.2	62.7	79	/43	1/53	5/26	32/	321	48
8.2	59.1	74	/58	3/	9/22	32/30	333	50
10.5	54.7	69	/3	/5	/8	/10	293	44
10.5	60.0	75	/2	/4	/5	/26	307	46
12.0	54.9	69	/2	/3	/4	/25	302	45
12.0	57.7	72	/3	/6	/9	3/15	271	40

d. Konzentrationsabhängigkeit beim m-Chlor-benzoldiazoniumchlorid

Tabelle 8

Einfluß der Konzentration von $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ auf die Gomberg-Reaktion
bei pH 10.5 und 20° in je 80 ccm Puffer und Benzol

Diazoniumsalz mg	mMol/l	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der 20% 40% 60% 80% des Stickstoffs entwickelt waren (Sek.)				Ausbeute an m-Chlorbiphenyl mg %	
156	11.1	21.5	108	6	13	55 a)		84	50
623	44.5	54.7	69	3	5	8	10	293	44
623	44.5	60.0	75	2	4	5	26	307	46
2492	178.0	262.0	82	4	6	9	19	900	36

a) Min.

e. pH-Abhängigkeit beim p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid

Der pH-Wert änderte sich nur bei pH 8.2 auf 7.6 bzw. 7.7, bei den anderen Versuchen nicht wesentlich.

Tabelle 9

pH-Abhängigkeit der Gomberg-Reaktion von 661 mg (3.56 mMol) $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$
in 80 ccm Puffer und 80 ccm Benzol bei 20.0°
mit Rührgeschwindigkeit 3000 U/Min.

pH	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der des Stickstoffs entwickelt waren (Stdn./Min./Sek.)				Ausbeute an p-Nitrobiphenyl	
			20%	40%	60%	80%	mg	%
6.5	58.1	73	4/26	15/41	39/30	103/	333	47
6.5	55.1	69	3/	12/	34/	96/	332	47
8.2	49.0	61	/9	/17	/25	1/56	304	43
8.2	48.9	61	/5	/10	/20	1/43	299	42
10.5	47.4	59	/6	/13	/23	49/	279	39
10.5	47.6	60	/6	/11	/18	30/	260	37
10.5 a)	42.7	54	/7	/13	/21	26/	258	36
10.5 a)	45.6	57	/7	/13	/21	25/	251	35
12.0	53.6	67	/7	39/	285/	17/11/	210	30
12.0	41.8	52	/8	10/	304/	15/ 8/	156	22

a) Rührgeschwindigkeit 2000 U/Min.

f. Konzentrationsabhängigkeit beim p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid

Der pH-Wert blieb bei allen Versuchen konstant bei 10.5

Tabelle 10

Einfluß der Konzentration von $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ auf die Gomberg-Reaktion
bei pH 10.5 und 20.0° in je 80 ccm Puffer und Benzol

Diazoniumsalz mg	mMol/l	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der 20% 40% 60% 80% des Stickstoffs entwickelt waren (Stdn./Min./Sek.)				Ausbeute an p-Nitrobiphenyl mg %	
165.5	11.1	13.5	68	/18	/38	26/	111/	63	36
165.5	11.1	16.4	83	/18	/38	36/	97/	40	23
331 a)	22.2	29.2	73	/ 9	/17	/47	57/	123	35
331 b)	22.2	28.2	71	/11	/19	2/18	50/	127	36
661	44.5	47.4	59	/ 6	/13	/23	49/	279	39
661	44.5	47.6	60	/ 6	/11	/18	30/	260	37
661	44.5	42.7	54	/ 7	/13	/21	26/	258	36
661	44.5	45.6	57	/ 7	/13	/21	25/	251	35
1322	89	97.7	61	/ 8	/13	/22	68/	524	37
1322	89	131.9	83	/ 8	/13	/101/	11/37/	521	37
1322	89	103.9	65	/ 6	/ 8	/14	127/	477	34
2644	178	218.3	69	/ 4	/ 7	/10	89/	1117	39
2644	178	236.0	74	/ 2	/ 4	/11	75/	1142	40

a) bei 19-21°C

b) bei 19°C

B. KREUZUNGSEXPERIMENTE BEI DER GOMBERG-REAKTION

VON BENZOLDIAZONIUMCHLORID UND p-NITRO-BENZOLDIAZONIUMCHLORID

1. Unterbrechen der Reaktion nach 50 Sek.

Die Gomberg-Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid wurde getrennt bei pH 8.5 durchgeführt und jeweils nach 50 Sek. durch Ansäuern mit 5 ccm konz. Salzsäure gestoppt. Unter denselben Bedingungen wurde die Mischung der beiden Diazoniumsalze umgesetzt. Die apparative Anordnung und Meßmethodik ist die gleiche wie bei der kinetischen Untersuchung der Gomberg-Reaktion. Beim Lösen der Mischung der Diazoniumsalze säuerte man die Lösung mit einem Tropfen verd. Salzsäure an. Die genauen Ergebnisse sind bereits im theoretischen Teil aufgeführt.

2. Mischversuch mit Eintropfen der p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung

Wieder wurden 1406 mg (10 mMol) Benzoldiazoniumchlorid bei pH 8.5 zersetzt. Nach 9 Min. stoppte man die Reaktion durch Zusatz von 5 ccm konz. Salzsäure. Bei einem zweiten Versuch ließ man von 30 Sek. nach Beginn bis eine Min. vor Ende der Reaktion 186 mg (1 mMol) p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid, gelöst in 10 ccm Eiswasser, zufließen.

Tabelle 11

Gomberg-Reaktion eines Diazoniumsalzgemisches ($\text{Ar-N}_2^+\text{Cl}^- + \text{Ar}'\text{-N}_2^+\text{Cl}^-$) in 80 ccm Puffer und 80 ccm Benzol bei pH 8.5 und 20°C. Die Reaktion wurde nach 9 Min. unterbrochen.

Ar=C ₆ H ₅		Ar'=p-NO ₂ -C ₆ H ₄		N ₂ ^{a)} (korr.)		Biphenyl		p-Nitrobiphenyl	
mg	mMol	mg	mMol	ccm	mMol	mg	mMol	mg	mMol
1406	10.0	-	-	10.8	0.484	23.4	0.152	-	-
1406	10.0	186	1.0	45.3	2.02	137.3	0.89	90.2	0.453

a) Ausbeute nach 8 Min. Reaktionszeit

C. GOMBERG-REAKTION VON p-NITRO-BENZOLDIAZONIUMCHLORID
MIT NATRIUM-p-NITROBENZOLISODIAZOTAT ⁷⁶

Zersetzte man eine äquimolare Mischung von Diazoniumsalz und Isodiazotat bei pH 6.5, so war die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend größer als bei der Zersetzung der entsprechenden Menge von reinem Diazoniumsalz (s. Tab. 9 und 10 auf S. 40/41). Der Reaktionsablauf wurde in der bereits beschriebenen Apparatur verfolgt. 337 mg (1.78 mMol) Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat wurden im Reaktionsgefäß vorgelegt und mit 80 ccm Benzol und 70 ccm Phosphatpuffer vom pH 6.5 versetzt. Bei der Zugabe des Puffers war eine ganz schwache Gasentwicklung zu beobachten. Schnell wurden 350.5 mg (1.78 mMol) p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in 10 ccm Puffer gelöst, zugegeben.

Tabelle 12

Gomberg-Reaktion von 1.78 mMol p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit 1.78 mMol Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat in 80 ccm Benzol und 80 ccm Phosphatpuffer vom pH 6.5 und 20°

N ₂ (Normalbedingungen)		Zeit nach der			
ccm	%	20%	40%	60%	80%
		des Stickstoffs entwickelt waren (Sek.)			
49.5	62	20	39	61	106
63.8	80	20	45	88	220

D. REAKTION VON BENZOLDIAZONIUMFLUOROBORAT MIT TETRAMETHYL-
AMMONIUMACETAT IN ACETONITRIL

Ein Dreihalskolben mit KPG-Rührer und aufgesetztem Tropftrichter diene für die folgende Messung. Eine Gasableitungskapillare führte zu einer Gasbürette. Hinter der Gasbürette waren zwei Natronasbeströhrchen zur CO₂-Bestimmung angebracht. Im Reaktionsgefäß wurden 576 mg (3.0 mMol) Benzoldiazoniumfluoroborat ⁷⁷, in 25 ccm trockenem Acetonitril gelöst, vorgelegt. Bei Zugabe von 440 mg (3.3 mMol) Tetramethyl-ammoniumacetat in 25 ccm Acetonitril begann unter Braunfärbung der Lösung die Gasentwicklung (Versuch A).

Bei Versuch B wurden 1.463 g (11.0 mMol) Tetramethyl-ammoniumacetat in 50 ccm Acetonitril vorgelegt und 1.92 g (10.0 mMol) Benzoldiazoniumfluoroborat in 50 ccm Acetonitril zugefügt.

Tabelle 13

Gasentwicklung der Reaktion von Benzoldiazoniumfluoroborat
mit Tetramethyl-ammoniumacetat

Versuch A		Versuch B	
Zeit Stdn./Min.	Gas ccm	Zeit Stdn./Min.	Gas ccm
/ 2	21.9	/ 1	37.5
/13	23.8	/ 2	45.0
/27	27.5	/ 7	57.2
/38	29.3	/41	82.0
4/ 7	40.9	2/ 7	106.3
18/57	49.7	2/50	112.5
20/51	52.0	3/44	120.2
		21/39	182.3
		43/21	199.2
V_{∞}	54.6	V_{∞}	207.1

Tabelle 14

Gasausbeuten der Reaktion von Benzoldiazoniumfluoroborat
mit Tetramethyl-ammoniumacetat

	Gas (korr.)		CO ₂		N ₂	
	ccm	mMol	mg	%	mMol	%
A	48.0	2.14	3.2	2.4	2.07	69.1
B	181.5	8.10	10.3	2.3	7.91	79.1

E. REAKTION VON BENZOLDIAZONIUMCHLORID MIT WÄSSRIGEM PYRIDIN

Bei der folgenden Versuchsreihe wurde die Reaktionsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumchlorid mit Pyridin/Wasser (Volumenverhältnis 7: 1) bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Als Reaktionsgefäß diente der auf S. 32/33 beschriebene Spezialkolben mit hochtourigem Rührer. Ein Thermostat sorgte für die Reaktionstemperatur von 20.0°. Die in Tab. 15 angegebene Menge Diazoniumsalz wurde jeweils in 10 ccm Wasser gelöst und zu 70 ccm Pyridin gegeben.

Tabelle 15

Konzentrationsabhängigkeit der Gasentwicklung aus Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin/Wasser 7: 1 (Vol.)

Diazoniumsalz g	mMol/l	N ₂ (korr.) ccm	% N ₂	Zeit nach der 20% 40% 60% 80% des Stickstoffs entwickelt waren (Min.)			
0.125	11.1	19.8	100	-	8.2	14.3	20.0
0.125	11.1	20.0	100	-	8.0	14.3	20.8
0.250	22.2	37.4	94	4.4	10.2	14.7	19.3
0.250	22.2	38.0	95	3.5	9.1	13.6	18.1
0.500	44.5	75.0	94	5.0	10.1	15.4	19.5
0.500	44.5	76.0	95	5.1	11.0	17.2	26.0
1.00	89.0	146.0	92	6.1	10.9	16.1	23.4
2.00	178.0	289.0	91	6.5	10.7	16.3	24.2
2.00	178.0	289.0	86	4.5	8.8	14.9	24.5

F. VERSUCHE ZUM NACHWEIS DER DIAZOTAT-RADIKALE
DURCH ^{15}N -MARKIERUNG

1. Die Isolierung von Azotoluol aus der Gomberg-Reaktion von p-Toluol-
diazoniumchlorid mit Benzol

Um die optimalen Bedingungen zur Isolierung von Azotoluol aus der Gomberg-Reaktion zu finden, wurde die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Die Produkte analysierte man nach verschiedenen chromatographischen Trennungsmethoden.

a. Nacharbeiten des Versuchs von Gomberg ⁴⁸

53 g (0.50 Mol) p-Toluidin wurden in 92 ccm konz. Salzsäure mit einer Lösung von 41 g (0.60 Mol) Natriumnitrit in 70 ccm Wasser unter Eiskühlung diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung ließ man anschließend innerhalb von 10 Min. zu einer kräftig gerührten Suspension von 320 ccm Benzol und der Lösung von 56 g NaOH in 160 ccm Wasser bei 0° einlaufen. Die Suspension wurde weitere 18 Stdn. bei 25-30° gerührt, ehe man die Phasen trennte. Die dunkel gefärbte undurchsichtige Benzolphase wurde mit Calciumchlorid getrocknet und dann eingeeengt. Die Destillation in einer Feststoff-Destillationsapparatur lieferte bei 80-95° (0.2-0.3 Torr) 12.4 g (15%) orange-farbenes schmieriges p-Methylbiphenyl, das an einer Säule von alkalischem Aluminiumoxyd (Woelm) chromatographiert wurde. Es wurde mit Petroläther (40-80°) eluiert, bis 12.3 g farbloses p-Methylbiphenyl isoliert waren. Azotoluol wanderte dabei kaum, wurde mit Benzol ausgewaschen und durch Umlösen aus Äthanol mit Schmp. 141-143.5° (Lit. ⁷⁸ 144-145°) erhalten. Ausbeute: 36.5 mg.

b) Nacharbeiten des Versuchs von Gomberg mit abgewandelter Aufarbeitung

Die Reaktion wurde in der gleichen Weise wie bei Versuch a wiederholt. Jedoch versuchte man nun, direkt aus der benzolischen Reaktionslösung chromatographisch Azotoluol abzutrennen. Hierzu verwendete man jeweils 1/10 der Reaktionslösung zu Vorversuchen unter verschiedenen Bedingungen der Chromatographie. Mit Petroläther ließ sich zwar p-Methylbiphenyl isolieren, bei der nachfolgenden Benzolelution fiel jedoch ein Substanzgemisch an, aus dem keine reinen Verbindungen kristallisierten.

c. Durchführung der Gomberg-Reaktion bei pH 12

Die Darstellung von festem p-Toluoldiazoniumchlorid erfolgte wie üblich durch Diazotieren mit Isoamylnitrit.

10,3 g (68 mMol) des Salzes wurden in 80 ccm Benzol und 80 ccm Phosphatpuffer (7,5 g wasserfreies Na_2HPO_4 in 100 ccm Wasser + 16 ccm 1n Natronlauge), in dem zur Neutralisation der entstehenden Salzsäure 6,0 g NaOH gelöst waren, in kleinen Portionen bei 0° unter kräftigem Rühren eingeführt.

Bei der nach üblicher Aufarbeitung erfolgenden Destillation des Rohproduktes isolierte man 1,4 g (8,3 mMol, 12%) orangefarbenes p-Methylbiphenyl, aus dem sich durch Chromatographie wie bei Versuch A 4,9 mg Azoverbindung mit Rohschmp. 135,5–138° (Lit. ⁷⁸ 144–145°) isolieren ließen.

Am besten hat sich die im folgenden beschriebene Arbeitsweise bewährt. Der Versuch wurde mehrmals mit NaNO_2 und einmal mit $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ wiederholt. Der mit ^{15}N -Markierung durchgeführte Versuch ist wiedergegeben, in Klammern stehen die mit $\text{Na}^{14}\text{NO}_2$ erhaltenen Ausbeuten.

d. Gomberg-Reaktion mit p-Toluoldiazoniumchlorid, das mit 1,61% ^{15}N markiert war

10,8 g (0,10 Mol) p-Toluidin wurden in 40 ccm halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und unter Kühlung im Eis/Kochsalzbad mit einer Mischung von 6,45 g NaNO_2 mit dem natürlichen Isotopenverhältnis $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ (0,365% ^{15}N) und 0,550 g NaNO_2 ⁺ mit einem ^{15}N -Gehalt von 32% diazotiert. Das verwendete Natriumnitrat enthielt also 2,85% $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$.

Ein aliquoter Teil der Diazoniumsalzlösung (2,5 mMol) wurde zu einer Lösung von 400 mg β -Naphthol und 100 mg NaOH in 10 ccm Methanol gegeben. Den entstandenen Farbstoff kristallisierte man aus Äthanol um und gewann so 400 mg (61%) 1-p-Toluolazonaphthol-2 vom Schmp. 132–134° (Lit. ⁷⁹ 134–135°). Die Diazoniumsalzlösung wurde in einem Dreihalskolben kräftig gerührt, mit 80 ccm Benzol und langsam mit 10 g (0,25 Mol) NaOH in 40 ccm Wasser versetzt. Während der Reaktion hielt man die Temperatur der Lösung unter 25°C, der pH-Wert stieg bis auf 13 an. Nach der Trennung der Schichten wurde die benzolische Phase getrocknet, das Benzol abdestilliert und der zähflüssige Rückstand in einer Feststoff-Destillationsapparatur destilliert.

⁺) Office National Industriel De L'Azote, Paris

Bei 90-130⁰/0.05-0.12 Torr gingen 4.05 g (24.1 mMol) 24.1% orangefarbenes schmieriges Methylbiphenyl über [3.8 g (22.6%); 3.1 g (18.5%); 4.45 g (26.5%); 4.4 g (26.6%)].

Das Reaktionsprodukt wurde an einer 14 cm langen Säule (Durchmesser 2.5 cm) von saurem Aluminiumoxyd (aktiviert durch zweistündiges Erhitzen auf 140⁰ bei 12 Torr) mit Petroläther (40-80⁰) chromatographiert. Bei dieser Arbeitsweise wurde das ganze Methylbiphenyl entfernt, während Azotoluol kaum wanderte und als orangefarbiger Ring im oberen Teil der Säule sichtbar wurde. Mit wenig Benzol wurde der Farbstoff ausgewaschen und nach dem Abziehen des Lösungsmittels 3mal aus Äthanol und 1mal aus Petroläther (40-80⁰) umkristallisiert: 27.1 mg vom Schmp. 137-138⁰ [26.5 mg vom Schmp. 130-133⁰; 11.2 mg vom Schmp. 137.5-140⁰; 30.5 mg vom Schmp. 137-139⁰; 50 mg vom Schmp. 136-139⁰]. (Lit. ⁷⁸ 144-145⁰).

C ₁₄ H ₁₄ N ₂ (210.3)	Ber.	C	79.97	H	6.71
	Gef.	C	80.01	H	6.70

Um ein weiteres Kriterium für die Reinheit des Produktes zu bekommen, wurde die UV-Absorption mit der eines authentischen Präparates verglichen (s. Tab. 16).

e) Gomberg-Reaktion mit p-Toluoldiazoniumchlorid, das mit 2.86% ¹⁵N markiert war

Um das Ergebnis zu sichern, führte man den Versuch mit einer doppelt so großen Menge Na¹⁵NO₂ durch. Zur Diazotierung wurde eine Mischung von 5.90 g NaNO₂ mit dem natürlichen Isotopenverhältnis und 1.103 g NaNO₂ mit einem Gehalt von 32% Na¹⁵NO₂ verwendet.

5.90 g natürliches NaNO₂ enthalten 0.365% (21.55 mg) Na¹⁵NO₂. In 1.103 g ¹⁵N-angereichertem NaNO₂ befinden sich 32% (352.5 mg) Na¹⁵NO₂. Der Na¹⁵NO₂-Gehalt von 7.003 g Natriumnitrit betrug also 374.05 mg oder 5.35%. Nach dem Diazotieren mit diesem Natriumnitrit erhielt man ein Diazoniumsalz, das am inneren N-Atom 0.365% ¹⁵N, am äußeren 5.35% ¹⁵N enthielt. Im Mittel betrug die Markierung also 2.86%.

Auch hier kuppelte man einen 2.5 mMol entsprechenden Teil der Diazoniumsalzlösung mit β-Naphthol. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhielt man 400 mg (61%) Farbstoff vom Schmp. 132-134.5⁰. Das Ergebnis der UV-Absorptionsmessung ist in Tab. 16 aufgeführt.

Die Destillation des Reaktionsproduktes ergab bei 85°/1 Torr 4,2 g (0.025 Mol, 25%) unreines p-Methylbiphenyl, das an einer 18 cm langen Säule (Durchmesser 2.5 cm) von saurem Al₂O₃ mit Petroläther (40-60°) und Benzol nach der auf S. 48 beschriebenen Methode chromatographiert wurde. Man isolierte 33,1 mg Azotoluol vom Schmp. 137-139° (aus Äthanol). Bei weiterem Umkristallisieren aus Äthanol wurden 2 Fraktionen gewonnen:

20 mg vom Schmp. 139-141°

3 mg vom Schmp. 135,5-138,5°

Tabelle 16

UV-Absorption von unmarkiertem und markiertem Azotoluol aus Versuch F1d und F1e

a. Molextinktion von Azotoluol in Cyclohexan

Wellenlänge mμ	Reines Azotoluol (0.000269 Mol/l)	Azotoluol aus Versuch F1d (0.00029 Mol/l)	Azotoluol aus Versuch F1e (0.000256 Mol/l)
442.0	6150	6000	6370
329.0	24200	21700	24450
235.6	14530	13270	14760

b. Molextinktion von Azotoluol in Äthanol

Wellenlänge mμ	Reines Azotoluol (0.000241 Mol/l)	Azotoluol aus Versuch F1d (0.000197 Mol/l)	Azotoluol aus Versuch F1e (0.000216 Mol/l)
432.0	996	1090	1065
333.0	20950	21100	20300
235.0	13500	13900	13750

2. Die Isolierung von Azobenzol aus der Gomberg-Reaktion von Benzoldiazonium-chlorid mit Toluol

Die Umsetzung wurde einmal mit ¹⁵N-Markierung und einmal mit unmarkiertem Material durchgeführt. Das Ergebnis des Vorversuchs ist in Klammern angeführt. Im Ganzen war es schwieriger, reines Azobenzol zu isolieren als Azotoluol.

Zur Diazotierung dienten 5.90 g NaNO_2 mit dem natürlichen Isotopenverhältnis und 1.103 g mit einem Gehalt von 32% $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$. 9.3 g (0.10 Mol) Anilin diazotierte man bei 0° in 20 ccm konz. Salzsäure mit 7.003 g Natriumnitrit, das in 20 ccm Wasser gelöst war. Unter Eiskühlung versetzte man im Dreihalskolben mit 80 ccm destilliertem Toluol und unter kräftigem Rühren langsam mit 10 g (0.25 Mol) NaOH in 40 ccm Wasser. Nach vierstündigem Rühren trennte man die organische Phase ab und engte die getrocknete Lösung i. Vak. ein. Bei der folgenden Destillation ging bei 65–90°/0.5 Torr ein orange gefärbtes, flüssiges Gemisch der Methylbiphenyle über. Chromatographiert wurde an einer 25 cm langen Säule (Durchmesser 2.5 cm) von saurem Aluminiumoxyd (aktiviert durch zweistündiges Erhitzen auf 140° bei 12 Torr) mit Petroläther und Benzol in der auf S. 48 beschriebenen Weise. Bei dem Versuch, das Produkt durch Sublimation bei 0.5 Torr zu reinigen, erhielt man eine schmierige orangefarbene Masse, die erneut an einer 10 cm langen Säule von saurem Aluminiumoxyd mit Petroläther (40–60°) chromatographiert wurde. Auch hier wusch man eine Fraktion mit Benzol aus, die aber nach nochmaliger Sublimation i. V. nur ein unbrauchbares schmieriges Produkt lieferte.

Die durch Eluieren mit Petroläther gewonnene Fraktion ergab nach der Sublimation Azobenzol vom Schmp. 57.5–64°. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Petroläther und Äthanol verbesserte sich der Schmp. auf 64.5–66.5° (Lit. ⁸⁰ 68°). Leider ging bei dieser Operation durch Siedeverzug ein Teil der Substanz verloren, so daß die Ausbeute nur 5 mg [18.5 mg] Azobenzol betrug. Die Reinheit der Substanz wurde durch Messen der UV-Absorption gesichert.

Tabelle 17

UV-Absorption von Azobenzol und markiertem Azobenzol in Cyclohexan

Wellenlänge m μ	Molextinktion von reinem Azobenzol (0.000228 Mol/l)	Azobenzol aus Versuch F 2 (0.000240 Mol/l)
442.0	4580	4380 a)
317.0	20750	19000
229.0	13570	13620

a) Wellenlänge 444.0 m μ

3. Massenspektroskopische Untersuchung +)

a. Aufschluß der Proben

Zur Bestimmung des ^{15}N -Gehaltes wurde die Substanz in einem Röhrchen aus Supremaxglas mit CuO verbrannt. Die Verbrennungsprodukte H_2O und CO_2 wurden durch CaO gebunden.

Die schwerschmelzbaren, etwa 20-25 cm langen Verbrennungsröhrchen besaßen am Ende ein S-förmiges Häkchen, das durch Aufschlagen entfernt werden konnte. Vor Gebrauch wurden die Verbrennungsröhrchen 1 Stde. lang bei 650° geglüht, mit einem Funkeninduktor auf Dichtigkeit geprüft und dann mit 2-5 mg Azofarbstoff und je 300 mg CuO (p.A. Merck) und frisch geglühtem CaO (p.A. Merck) beschickt. Die gefüllten Rohre wurden 10-12 cm oberhalb des Häkchens verengt, $1/4$ Stde. lang bei 10^{-3} Torr evakuiert und abgeschmolzen. Die Verbrennung erfolgte bei 650° in einem Röhrenofen innerhalb einer halben Stunde. In der abgebildeten (Abb. 4) evakuierten Schwenkfalle, die am Einlaßteil des Massenspektrometers ++)) angebracht war, zerbrach man die S-förmig ausgezogene Spitze durch Schwenken des Armes und konnte so das Gas in das Vakuumvorratsgefäß des Massenspektrometers einströmen lassen. Mit dem Gerät wurden dann die Peaks der Massenzahlen 28, 29 und 30 registriert.

b. Meßergebnisse und Auswertung

Der prozentuale ^{15}N -Anteil errechnete sich aus den gefundenen Peakhöhen nach folgender Formel:

$$\%^{15}\text{N} = \frac{100}{2 \frac{I_{28}}{I_{29}} + 1}$$

I ist jeweils das Produkt aus der Peakhöhe in cm und dem Spannungsfaktor des Verstärkers in Volt. Der Gehalt an ^{15}N in den Farbstoffen bzw. Azoverbindungen ist in Tab. 18 zusammengefaßt.

+)) Aufschluß und Analyse erfolgten nach dem eleganten Verfahren von H. Simon, H. G. Floss und H. Günther, Z. analyt. Chem., im Druck.
Den Autoren und Herrn Prof. Dr. F. Weygand danke ich für die Mitteilung dieser Methode vor der Publikation. Besonders aber möchte ich Herrn Dr. H. Günther für die lebenswürdige Hilfe bei der Durchführung der massenspektroskopischen Messungen danken.

++)) Atlas M 86, der Atlas Werke Bremen.

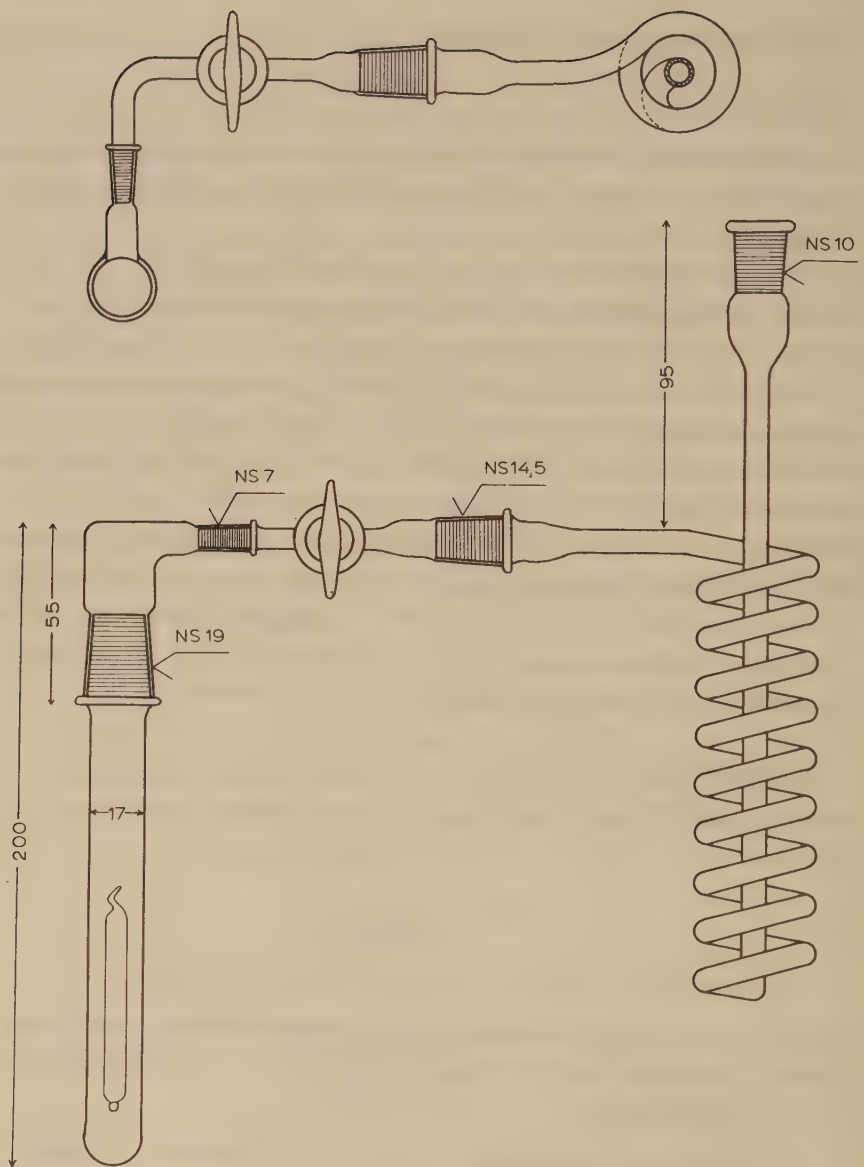


Abb. 14

Vorsatzteil zum Einführen von Gasproben in den Massenspektrographen

Tabelle 18

Massenspektroskopische Daten der Azofarbstoffe

Substanz	Peakhöhe der Massenzahl 28 (cm)	Empf. (Volt)	Peakhöhe der Massenzahl 29 (cm)	Empf. (Volt)	Atom % ¹⁵ N
Unmarkierte Verbindungen					
Azotoluol	22.62	30	16.23	0.3	0.366
	23.52	30	17.27	0.3	0.366
	17.38	30	12.65	0.3	0.362
Azobenzol	20.55	30	15.38	0.3	0.373
p-Toluolazo- naphthol-2	23.0	30	16.0	0.3	0.347
	20.87	30	14.72	0.3	0.351
	17.26	30	12.21	0.3	0.3525
Benzolazo- naphthol-2	10.05	30	22.0	0.1	0.363
markierte Verbindungen					
p-Toluolazo- naphthol-2 (1.61%)	23.55	30	23.14	1.0	1.61
	21.53	30	21.32	1.0	1.623
p-Toluolazo- naphthol-2 (2.86%)	17.70	30	10.32	3.0	2.833
	19.25	30	11.2	3.0	2.828
Azoverbindungen aus der Gomberg-Reaktion					
Azotoluol aus Versuch F 1 d	23.25	30	8.5	1.0	0.605
	23.39	30	8.65	1.0	0.613
Azotoluol aus Versuch F 1 e	18.50	30	11.80	1.0	1.052
	15.98	10	11.32	0.3	1.052
	19.07	30	12.13	1.0	1.051
Azobenzol aus Versuch F 2	10.2	30	17.68	0.3	0.860
	13.8	30	24.0	0.3	0.862

G. NACHWEIS DER DIAZOTAT-RADIKALE DURCH ESR-SPEKTROSKOPIE

1. Darstellung der Substituierten Acetamide

a. p-Chlor-acetanilid

43 g (1/3 Mol) p-Chloranilin in 120 ccm Benzol wurden unter Rühren zu einer Lösung von 13.5 g (1/6 Mol) Acetylchlorid in 150 ccm Benzol in einem Dreihalskolben zuge-
tropft. Der entstandene Festkörper wurde abfiltriert und mit verd. Salzsäure gründ-
lich ausgewaschen. Den Rückstand kristallisierte man aus Äthanol um (farblose Kri-
stalle). Kleine Mengen des Produktes ließen sich noch aus der Mutterlauge gewinnen.
Ausbeute und Schmp. sind Tab. 19 zu entnehmen.

b. p-Fluor-acetanilid und c. p-Methoxy-acetanilid

Diese beiden Substanzen wurden in derselben Ansatzgröße und nach der gleichen
Methode wie p-Chlor-acetanilid hergestellt. Jedoch wurde das Amin in 150 ccm und
das Acetylchlorid in 100 ccm Benzol gelöst.

Tabelle 19

Ergebnisse der Acetylierung aromatischer Amine

Substanz	Menge (g) 1/6 Mol	Reinausbeute g	%	Schmp. °C	Lit. Schmp. °C
p-Chlor-acetanilid	43.0	23.8	85	176-178.5	174 ⁸¹
p-Fluor-acetanilid	37.0	17.3	68	149-151	150 ⁸²
p-Methoxy-acet- anilid	41.5	19.9	73	126-127.5	127.1 ⁸³

d. N-Acetyl- α -naphthylamin

24 g (1/6 Mol) α -Naphthylamin und 13.5 g (1/6 Mol) Pyridin in 80 ccm Benzol wurden
unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 13.5 g (1/6 Mol) Acetylchlorid in 200 ccm
Benzol getropft. Aufgearbeitet wurde wie im vorhergehenden Versuch; die Reinaus-
beute betrug 18 g (0.097 Mol, 58%). Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol lag der
Schmp. bei 157.5-159° (Lit. ⁸⁴ 159°).

2. Darstellung von ^{15}N -Acetanilid

Alle Reaktionsschritte wurden mit nichtmarkiertem Material erprobt. Im folgenden werden die Umsetzungen mit ^{15}N -Markierung beschrieben, die Ergebnisse der Testversuche sind jeweils in Klammern angeführt.

a. ^{15}N -markiertes Benzamid

Nach der Literaturvorschrift ⁶⁵ wurde in einem Dreihalskolben aus 4 g (75 mMol) 8.21 g (154 mMol) Ammoniumchlorid (31.65% ^{15}N) durch Auftropfen von 50 ccm 20proz. Natronlauge NH_3 freigesetzt und im schwachen N_2 -Strom in 170 ccm [250 ccm] einer ätherischen Lösung von 5.25 g (37.4 mMol) [12 g (85.5 mMol)] Benzoylchlorid bei -70° eingeleitet. Die Trennung von 1.7 g [3.74 g] zurückgewonnenem $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ erfolgte durch Heißeextraktion mit Benzol. Die Ausbeute betrug 3.8 g (31.3 mMol, 84%) ^{15}N -Benzamid, Schmp. 121-123 $^\circ$ (Lit. ⁸⁶ 130 $^\circ$) [7.7 g (64 mMol, 84%)].

b. ^{15}N -markiertes Acetanilid ²⁵

In einem Zweihalskolben setzte man durch Auftropfen von 22 ccm [30 ccm] konz. Salzsäure auf 2.38 g (15 mMol) [3.23 g (20.4 mMol)] KMnO_4 Chlor frei und leitete es im schwachen N_2 -Strom in eine Lösung von 8.7 g NaOH in 87 ccm Wasser [12 g NaOH in 120 ccm Wasser] ein. Es wurde so lange erhitzt, bis das Permanganat entfärbt war. Die jodometrische Gehaltsbestimmung ergab einen Hypochloritgehalt von 35 mMol (94%) [48 mMol (92%)].

Unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührstab versetzte man die Hypochloritlösung mit 3.74 g (30.8 mMol) [5.16 g (42.6 mMol)] Benzamid. Nach 30 Min. Rühren bei 25 $^\circ$ wurde das entstandene Anilin mit Wasserdampf übergetrieben und direkt durch Schütteln mit 33 ccm Acetanhydrid acetyliert.

Ausbeute: 3.3 g (24 mMol, 78%) ^{15}N -Acetanilid; Schmp. 110.5-112.5 $^\circ$ (Lit. ⁸⁵ 115 $^\circ$), [4.6 g (34 mMol, 80%), Schmp. 111-114 $^\circ$].

Der ^{15}N -Gehalt wurde massenspektroskopisch nach 2 Methoden ermittelt:

1. 3 Proben wurden nach der Methode von Simon, Floss und Günther ⁶⁶ aufgeschlossen und der Gehalt an ^{14}N und ^{15}N im erhaltenen Stickstoff analysiert. Die Spektren wurden nach 2 verschiedenen Methoden, einmal unter Berücksichtigung der Massenzahlen 28 und 29, zum anderen nach den Massenzahlen 28 und 30 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengefaßt.

Die Formeln zur Auswertung lauten:

$$1. \quad \text{Atom\% } ^{15}\text{N} = \frac{100}{2 \frac{\frac{I}{28}}{I} + 1} \quad \begin{matrix} I \\ 29 \end{matrix}$$

$$2. \quad \text{Atom\% } ^{15}\text{N} = \frac{100}{\sqrt{\frac{I}{28}} + 1} \quad \begin{matrix} I \\ 30 \end{matrix}$$

Tabelle 20

Massenspektroskopische Gehaltsbestimmung von ^{15}N -Acetanilid

MZ 28 cm	Empf. Volt	MZ 29 cm	Empf. Volt	MZ 30 cm	Empf. Volt	Atom% ^{15}N	
						1.	2.
12.80	10	11.15	10	8.20	3	30.3	30.5
13.42	10	11.76	10	8.67	3	30.45	30.55
8.45	30	7.51	30	16.66	3	30.75	30.75

2. Zum gleichen Ergebnis führte die Auswertung der Molekülpeaks im Massenspektrogramm des ^{15}N -Acetanilids selbst ⁺⁾ . Das Massenverhältnis 136:135 wurde unter Berücksichtigung des natürlichen ^{13}C -Gehaltes nach folgender Formel berechnet:

$$\frac{M_{136}}{M_{135}} = \frac{P_{136} - 8.96/P_{135}}{P_{135}}$$

Der Faktor 8.96 errechnet sich aus der Anzahl der Kohlenstoffatome (8) multipliziert mit dem natürlichen ^{13}C -Gehalt (1.12%).

⁺⁾ Herrn Dr. W. Schäfer und Frä. I. Köhler, Max-Planck-Institut für Biochemie München, danke ich vielmals für die Aufnahme dieses Spektrums.
Es wurde ein Krupp MAT CH4 Massenspektrometer verwendet.

Tabelle 21

Peakhöhen der Massenzahlen 135 und 136 und der daraus errechnete Gehalt an ^{15}N für ^{15}N -Acetanilid

P_{135} cm	P_{136} cm	% ^{15}N
17.32	7.96	30.1
19.12	8.86	30.5
17.98	8.23	30.1

3. Darstellung von p-D-Acetanilid

Auch bei dieser Synthese probierte man alle Reaktionsschritte mit nichtmarkiertem Material aus. Die Ergebnisse der Testversuche sind jedesmal in Klammern angeführt.

a. 4-D-Toluol

Die Grignardverbindung aus 51.4 g (0.30 Mol) p-Bromtoluol und 7.2 g (0.30 g-Atome) Mg in 200 ccm Äther versetzte man unter Kühlung langsam mit 30 ccm D_2O^+ bis zum Ausflocken des Magnesiumoxyds. Nach 12stündigem Stehen filtrierte man und extrahierte das Magnesiumoxyd 12 Stdn. lang mit Äther im Heißdampfextraktor. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit MgSO_4 getrocknet. Über eine Kolonne konnten 21.7 g (0.233 Mol, 77%) p-D-Toluol gewonnen werden [17.1 g (62%); 21.8 g (79%)]. Der D-Gehalt ergab sich durch NMR-Integration zu 89%. Das IR-Spektrum (Film) unterschied sich von dem des Toluols besonders durch das Auftreten einer Doppelbande zwischen 2240 und 2280/cm.

b. 4-D-Benzoesäure ⁶²

21.0 g (0.225 Mol) [10.0 g] 4-D-Toluol und 71 g (0.45 Mol) [34.2 g] KMnO_4 lieferten bei 10stündigem Kochen mit 10.5 g (0.26 Mol) NaOH in 800 ccm Wasser 22.4 g (0.18 Mol) 81% 4-D-Benzoesäure [9.44 g (71%)] mit Schmp. 121-122°. Aufgearbeitet wurde durch mehrfaches Auswaschen des ausgefallenen Braunsteins mit heißem Wasser. Aus dem Filtrat und den Waschlösungen fällte man die Benzoesäure mit halbkonzentrierter Salzsäure aus. Nach dem NMR-Spektrum war die p-Position zu 92%

⁺) 99.7proz. Präparat der Fa. Carl Roth, Karlsruhe

deutert. Das IR-Spektrum (Preßling) unterschied sich von dem der nicht markierten Verbindung vor allem durch das Fehlen zweier schmaler intensiver Banden bei 1450/cm bzw. 1068/cm, während bei 871/cm eine neue scharfe Bande auftrat. Unterhalb von 800/cm waren die Abweichungen stark.

c. 4-D-Benzoylchlorid

erhielt man in üblicher Weise durch Kochen von 22.1 g (0.18 Mol) [12.2 g (0.10 Mol)] 4-D-Benzoesäure in 60 ccm Thionylchlorid. Durch Destillation isolierte man 24.2 g (0.17 Mol, 96%) [13.5 g (96%)] 4-D-Benzoylchlorid.

Im NMR-Spektrum blieb das typische AA'-BB'-Muster zwischen $\tau = 2.3$ und 3.3 erhalten. Das IR-Spektrum (Film) zeigte folgende starke Veränderungen gegenüber dem der nichtdeuterten Verbindung: Neue Bande bei 1402/cm, Fehlen der Banden bei 1444, 1020, 995 und 768/cm.

d. 4-D-Benzazid ⁶³

Aus 4-D-Benzoylchlorid und Natriumazid in feuchtem Aceton wurde das Azid in 3 Ansätzen von je 7.08 g (50 mMol) nach der Literaturvorschrift dargestellt. Das Produkt wurde nicht umkristallisiert. Ausbeuten und Schmp. sind in Tab. 22 zusammengestellt.

Tabelle 22

Ausbeuten und Schmelzpunkte von 4-D-Benzazid

Ausbeute			Schmp.
g	mMol	%	°C
5.63	38	76	27.5
5.31	36	72	28.0
5.61	38	76	28.0

Tabelle 23

Ausbeuten und Schmelzpunkte von unmarkiertem Benzazid
bei Ansätzen von 7.03 g (50 mMol)

Ausbeute			Schmp.
g	mMol	%	°C
7.15	48.5	97	27-28
6.9	46.9	94	27
5.66	38.5	77	27-28
6.21	42.2	84	26-27

Lit. ⁶³ Ausbeute: 85%, Schmp. 27.2°.

e. 4-D-Acetanilid

16.1 g (108 mMol) [6.21 g (42.2 mMol)] trockenes Benzazid erwärmte man in 60 ccm Toluol langsam auf 60-100°, bis nach etwa 20 Min. die Stickstoffentwicklung beendet war. Nach Zufügen von 51 ccm Eisessig und 12 ccm Acetanhydrid kochte man 30 Min. unter Rückfluß; anschließend wurde i. Vak. eingengt. Aus dem Rückstand ließen sich durch Destillation bei 136-141°/0.01-0.001 Torr in einer Feststoff-Destillationsapparatur 12.6 g 4-D-Acetanilid gewinnen. Nach Umlösen aus Cyclohexan im Heißdampfextraktor hinterblieben 11.7 g (79%) [4.26 g (75%)] des Anilids mit Schmp. 110.5-113° (Lit. ⁸⁵ 115°) und 84% D-Gehalt in 4-Stellung lt. NMR-Spektrum. Der D-Gehalt wurde auch massenspektroskopisch ermittelt (AET-Massenspektrometer, Type MS-9). Aus dem Verhältnis der Molekülpeaks bei den Massen 135 und 136 ($P_{135} : P_{136} = 11 : 79.5$) errechnet sich unter Berücksichtigung des natürlichen ¹³C-Gehaltes nach der Formel auf S. 56 ein D-Gehalt von 87.7%. Der gleiche Gehalt folgte aus den dem Phenylkation zuzuordnenden Massen 78 und 77 ($M_{78} : M_{77} = 13 : 4.5$).

4. Nitrosierung der substituierten Acetamide

Nitrosierungen mit N₂O₃ in Eisessig/Acetanhydrid ⁸⁶

Allgemeine Vorschrift: 2 g des N-Arylacetamids wurden in 6 ccm Eisessig und 4 ccm Acetanhydrid suspendiert und etwa 3 Stdn. im Eisbad mit nitrosen Gasen behandelt. Die nitrosen Gase erhielt man aus stangenförmigem Natriumnitrit durch Auftropfen

von konz. Salpetersäure und Durchleiten der Gase durch Eisessig. Die dunkelgrüne Nitrosierungslösung wurde in Eiswasser gegeben, hierbei schied sich die Nitrosoverbindung ab.

Zur Gehaltsbestimmung wurden etwa 200 mg der Nitrosoverbindung und ca. 300 mg β -Naphthol in 10 ccm Methanol gelöst. Nach etwa 24 Std. konnte der kristallisierte Azofarbstoff abfiltriert und gewogen werden.

Tabelle 24

Ausbeute und Gehalt der subst. N-Nitroso-arylacetamide.
Zur Nitrosierung wurden immer 2 g eingesetzt

N-Arylacetamid	Ausbeute an Nitrosoverbindung		Gehalt der Nitrosoverbindung %
	g	%	
p-tert. -Butylacetanilid	2.1	91	
p-Methylacetanilid	2.0	84	
p-Fluoracetanilid	1.8	84	91.5
p-Chloracetanilid	2.1	90	101.0
p-Methoxyacetanilid a)			27.0
N-Acetyl- α -naphthylamin a)			22.4

a) Die beiden Nitrosoverbindungen konnten auf diesem Weg nur als Öle erhalten werden, die in Methylenchlorid aufgenommen wurden. Nach dem Trocknen mit MgSO_4 destillierte man das Lösungsmittel ab.

a. Nitrosierungen mit N_2O_3 in THF

Herstellung von N-Nitroso-N-acetyl- α -naphthylamin

Nach einigen Vorversuchen hat sich folgende Methode zur Nitrosierung von N-Acetyl- α -naphthylamin als günstig erwiesen: 2 g Amid wurden in 20 ccm Tetrahydrofuran bei -35 bis -40° durch 3stdg. Einleiten von nitrosen Gasen nitrosiert. Bei langsamem Einrühren in Eiswasser fiel die gelbe, kristalline Nitrosoverbindung in einer Ausbeute von 2.35 g (101%) aus. Eine trockene Probe färbte sich ab 53° dunkel und schmolz bei 64.5 – 65.5° unter Zersetzung.

Zur Gehaltsbestimmung wurden 230,2 mg Nitrosoverbindung zu einer Lösung von 210 mg β -Naphthol in 10 ccm Methanol gegeben. Die Auswaage an Farbstoff betrug 239,3 mg mit Schmp. 232-232,5°. Die Löslichkeit des Farbstoffes ist 2,4 mg in 10 ccm Methanol bei 20°. Der korrigierte Gehalt an Nitrosoverbindung war demnach 75,4%.

$C_{20}H_{14}N_2O$ (298,3)	Ber.	C	80,52	H	4,73
	Gef.	C	79,84	H	4,80

Herstellung von N-Nitroso-p-methoxyacetanilid

1,0 g (6,1 mMol) p-Methoxyacetanilid wurde in 10 ccm THF bei -40° 1 1/2 Stdn. lang mit nitrosen Gasen behandelt. Durch Eingießen in Eiswasser erhielt man die gelbe kristalline Nitrosoverbindung in einer Ausbeute von 0,89 g (76%) mit Schmp. 71,5° (Zers.). Die Gehaltsbestimmung wurde mit 190,9 mg Nitrosoverbindung und 313 mg β -Naphthol in 10 ccm Methanol durchgeführt; die Auswaage betrug 262,2 mg Azofarbstoff vom Schmp. 138-138,5°. Unter Berücksichtigung der Löslichkeit (9,0 mg Farbstoff in 10 ccm Methanol bei 20°) errechnete sich der Gehalt an Nitrosoverbindung zu 99,2%.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278,3)	Ber.	C	73,36	H	5,07
	Gef.	C	73,60	H	5,02

b. ^{15}N -Nitrosoacetanilid

0,5 g (3,7 mMol) ^{15}N -Acetanilid wurden in 3 ccm Eisessig und 1,5 ccm Acetanhydrid 2 bis 3 Stdn. lang mit N_2O_3 behandelt. Die Ausbeute betrug 0,31 g (1,89 mMol) Nitrosoverbindung (51%).

c. 4-D-Nitrosoacetanilid

2 g (14,7 mMol) 4-D-Acetanilid wurden 2 bis 3 Stdn. lang mit N_2O_3 nitrosiert. Die Ausbeute betrug 1,9 g (11,1 mMol, 78%). Das NMR-Spektrum zeigte im Aromatenbereich das typische AA'-BB'-System ($\tau = 2,3-3,3$). Eine kleine Probe der Substanz wurde in Methanol mit β -Naphthol zu 1-(4-D-Benzolazo)- β -naphthol gekuppelt⁷⁴, dessen D-Gehalt in p-Stellung massenspektroskopisch⁺ zu 78,5% ermittelt wurde.

⁺) Herrn Dr. K.K.Sun, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule München danke ich für die Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation dieses Spektrums und des Spektrums von 4-D-Acetanilid.

Das Massenspektrum ist in Abb. 15 wiedergegeben. Zur Berechnung diene das Intensitätsverhältnis der Molekülpeaks ($P_{248} : P_{249} = 4.7 : 19$).

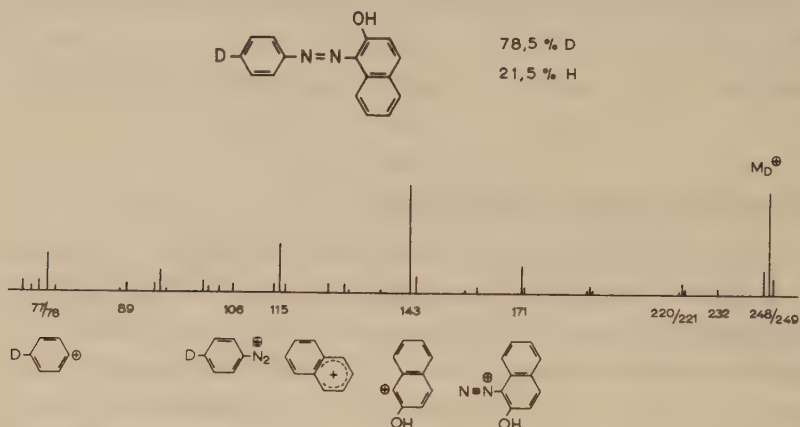


Abb. 15

Massenspektrum von 1-(4-D-Benzolazo)-β-naphthol

5. Aufnahme der ESR-Spektren ⁺)

Die ESR-Spektren wurden in einem AEG-ESR-Spektrometer gemessen. Hierzu löste man etwa 0.3 bis 0.4 g Nitrosoverbindung in 1.5 bis 3.0 ccm stickstoffgesättigtem, absolutem Benzol. Da sogleich die Freisetzung von Stickstoff begann, konnten die Spektren in offenen dünnwandigen Quarzröhrchen vermessen werden. Mit den folgenden Nitrosoverbindungen wurde in Benzol ein ESR-Spektrum erhalten: N-Nitroso-p-tert.-butylacetanilid, N-Nitroso-p-fluoracetanilid, N-Nitroso-p-chloracetanilid, N-Nitroso-N-acetyl-α-naphthylamin, N-Nitroso-p-methoxyacetanilid. Die Spektren sind auf S. 64-66 abgebildet.

Zur Bestimmung des g-Wertes des Phenyldiazotat-Radikals wurde außen am Probenröhrchen ein Kristall Diphenylpicrylhydrazyl ($g = 2.0036$) als Eichprobe befestigt.

⁺) Herrn Prof. Dr. Zimmermann danke ich für die Erlaubnis zur Benützung seines ESR-Spektrometers. Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. K.Ch.Schilffahrt für die Aufnahme der Spektren.

$$g = \frac{2.0036 \cdot F(\text{DPPH})}{F(x)} = \frac{2.0036 \cdot 142785}{142650} = 2.0055$$

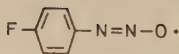
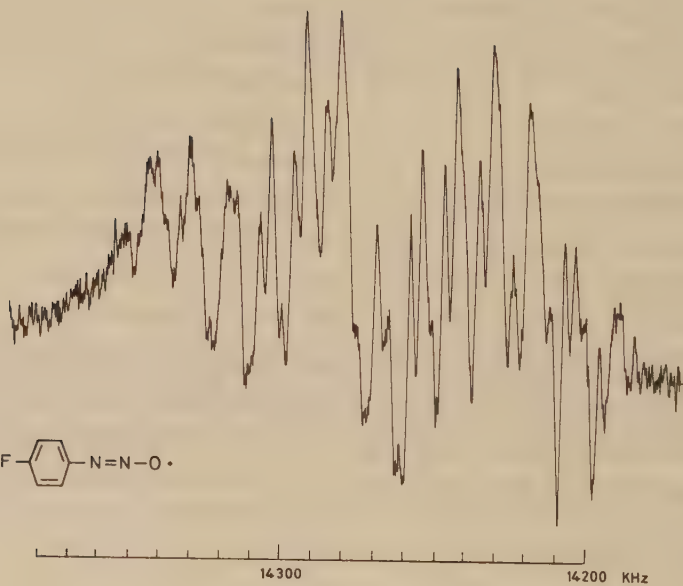
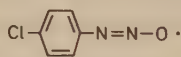
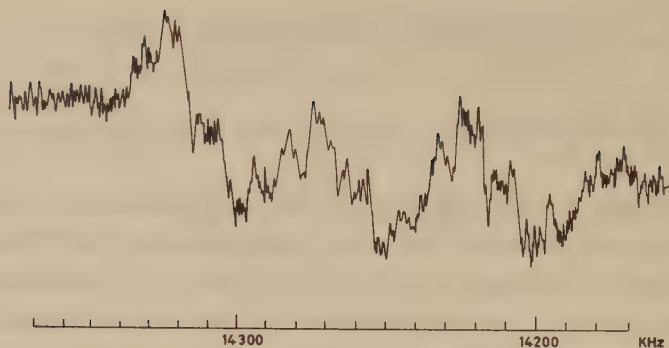
F ist die Frequenz des ESR-Gerätes, bei der das Zentrum des Radikalspektrums liegt.

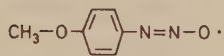
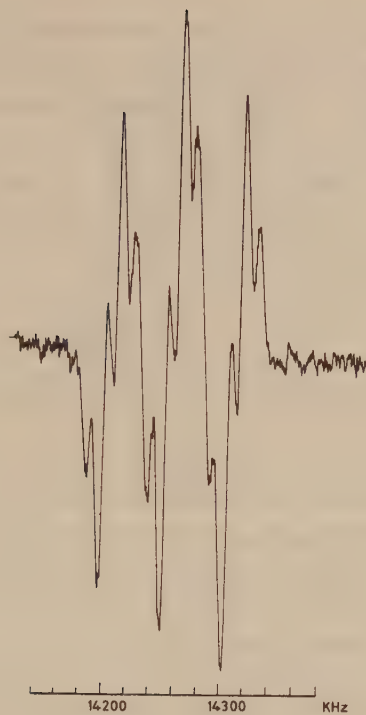
Beim Zerfall einiger der oben aufgeführten Nitrosoverbindungen in anderen aromatischen Lösungsmitteln konnte kein ESR-Signal beobachtet werden. Auch bei der Verwendung von Benzol als Lösungsmittel erhält man nicht mit allen Nitrosoverbindungen ESR-Spektren. Bei den im folgenden aufgeführten Kombinationen von Nitrosoverbindung bzw. Diazoniumsalz mit aromatischem Lösungsmittel konnte unter den Versuchsbedingungen kein ESR-Spektrum aufgenommen werden.

Zersetzte Substanz	Lösungsmittel
N-Nitroso-p-methylacetanilid	Benzol
N-Nitroso-p-methylacetanilid	Toluol
N-Nitroso-p-tert.-butylacetanilid	Toluol
N-Nitrosoacetanilid	Benzonitril
N-Nitrosoacetanilid	Chlorbenzol a)
Benzoldiazoniumchlorid	Pyridin/Wasser 1 : 1 a)
Benzoldiazoniumchlorid	Pyridin
Benzoldiazoniumchlorid	Benzol/Carbonatpuffer (10.5) 1 : 1 unter Zusatz eines Emulgators

a) in Flachzelle

Verwendet man andere Lösungsmittel als Benzol, scheitern die Versuche meist an deren zu hohen Dielektrizitätskonstanten (ausgenommen Toluol). Daher wurden die mit a) gekennzeichneten Reaktionen auch in einer Flachzelle durchgeführt. Hierbei verdrängten aber Gasblasen die Reaktionslösung und machten die Messung unmöglich.





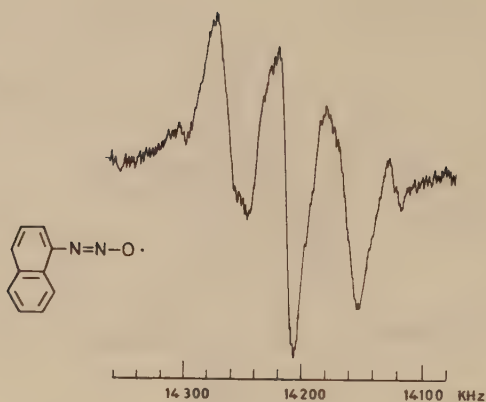


Abb. 16

ESR-Spektren der substituierten Diazotatradikale

H. WEITERE VERSUCHE ZUM NACHWEIS VON DIAZOTAT-RADIKALEN

1. Oxydation von Benzoldiazotat mit $K_3Fe(CN)_6$

Ein Versuch von E. BAMBERGER⁵⁰ wurde in folgender Weise abgeändert. Die Diazoniumsalz-Lösung aus 10.0 g (0.107 Mol) Anilin und 7.4 g (0.107 Mol) $NaNO_2$ in 50 ccm halbkonz. Salzsäure wurde in die Lösung von 71 g (0.215 Mol) $K_3Fe(CN)_6$ in 120 g 20proz. Natronlauge unter Eiskühlung innerhalb 1/2 Min. eingerührt. Nach 72stdg. Aufbewahren bei 0° filtrierte man eine dunkelbraune bröckelige Masse ab, aus der durch Wasserdampfdestillation 82 mg Azobenzol vom Schmp. 60-63° und Mischschmp. 61.5-64° (Lit.⁸⁰ 68°) erhalten werden. Das Filtrat wurde ausgeäthert; aus der ätherischen Schicht kann nach der Originalvorschrift durch Wasserdampfdestillation Nitrosobenzol gewonnen werden. Dies wurde nicht versucht.

Die durch Ausäthern vom Nitrosobenzol befreite wäßrige Phase sättigte man mit CO_2 und extrahierte erneut mit Äther. Hierbei werden lt. Lit. Nitrobenzol und Azobenzol entfernt. Es wurde versucht, Azobenzol durch Wasserdampfdestillation zu gewinnen. Die Menge war für eine Isolierung jedoch zu gering. Nun wurde unter Eiskühlung mit 30proz. Schwefelsäure neutralisiert und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die nach Trocknen und Abziehen des Äthers hinterbliebene Substanz kristallisierte man aus Petroläther (40-80°) um und gewann so 1.9 g (13.75 mMol, 13%)

schwach rötlich verfärbte, blättchenförmige Kristalle von N-Nitranilin vom Schmp. 44–46° (Lit. ⁵⁰ 66% mit Schmp. 46–46.5°). Bei zwei weiteren Versuchen in der gleichen Ansatzgröße erhielt man ähnliche Ergebnisse, die in Tab. 25 aufgeführt sind.

Tabelle 25

Ausbeuten an Azobenzol und N-Nitranilin bei der Oxydation von Benzoldiazotat mit $K_3Fe(CN)_6$

Reaktionsdauer Stdn.	Azobenzol mg	N-Nitranilin g %		Schmp. °C
68.5	143	1.7	11.5	44–46
114	27	1.6	10.8	

Oxydation von Benzoldiazotat mit $K_3Fe(CN)_6$ in Gegenwart von Cumol

Die Benzoldiazoniumchlorid-Lösung aus 2 g Anilin, 5 ccm konz. Salzsäure und 1.5 g $NaNO_2$ in 5 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 4.8 g NaOH und 14.2 g $K_3Fe(CN)_6$ in 60 ccm Wasser oxydiert. Man rührte die Reaktionslösung intensiv 65 Stdn. lang unter Eiskühlung mit 72 ccm Cumol (es wurde der auf S. 32 beschriebene hochtourige Spezialrührer verwendet). Nach Schichtentrennung wurde die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und ein Teil des Cumols abdestilliert. Der flüssige Rückstand wurde gaschromatographisch auf Dicumyl untersucht. Zur Trennung diente eine Silikonölsäule +), die auf 200° aufgeheizt war (Detektor 250°, Injektor 250°). Nach einer Retentionszeit von 7.4 Min. fand sich ein Peak, der von Dicumyl stammen konnte (6.9 Min.). An einer Apiezon-L-Säule von 230° wurde er jedoch nach 20.5 Min. gefunden, während der Dicumylpeak nach 16.7 Min. erschien. Bei einem zweiten Versuch dieser Art konnte ebenfalls kein Dicumyl nachgewiesen werden.

2. Elektrolytische Oxydationsversuche von Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat ⁷⁶

a. Elektrolyse in einem Becherglas

1 g Isodiazotat wurden in einem 150-ccm-Becherglas in 130 ccm Wasser gelöst und elektrolysiert. Als Kathode diente ein zylindrisches Platinnetz, das den als Anode dienenden Pt-Draht umgab. Bei einer Spannung von 5 Volt schieden sich an der Anode

+) Wilkens, Aerograph 202.

cremefarbene Kristalle ab, die sich sehr schnell braun färbten. Sie zersetzten sich bei 45° im Schmelzpunktsblock explosionsartig.

b. Verwendung eines Pt-Tiegels als Elektrolysegefäß

Bei diesem Versuch diente ein Pt-Tiegel in einem Eisbad als Anode, die Kathode bestand aus einem Pt-Draht. In dem Tiegel befanden sich 2 g Isodiazotat, gelöst in 80 ccm 1n Kaliumchloridlösung. Nach Einschalten des Stromes schied sich an der Tiegelwand ein ähnliches Produkt wie bei a. ab, das nach 2 Min. braungefärbt und zersetzt war. Die Lösung um die Kathode herum färbte sich braunschwarz.

c. Trennung von Anoden und Kathodenraum. Versuch zur Charakterisierung der Substanz aus Versuch a. und b.

Bei den beiden folgenden Versuchen wurde zur Trennung von Anoden- und Kathodenraum einmal eine Glasfritte und einmal ein Tondiaphragma verwendet. Die Verfärbung in der Umgebung der Kathode konnte so vermieden werden. Die bei der Elektrolyse an der Anode abgeschiedene Substanz gibt die Liebermannsche Probe nicht. Das IR-Spektrum besitzt Banden bei 1520/cm und 1340/cm, die durch die Nitrogruppe verursacht werden. Die übrigen Absorptionsbanden sind bereits im theoretischen Teil erwähnt.

d. Ansäuern einer Isodiazotatlösung

2 g Isodiazotat wurden in 80 ccm 1n Kaliumchloridlösung gelöst. Je eine Probe wurde mit verd. Salzsäure und Salpetersäure angesäuert. In beiden Fällen wurde eine zersetzliche fast farblose Substanz abgeschieden. Die IR-Spektren beider Proben sind mit dem bei Versuch c. aufgenommenen fast identisch.

3. Versuche zur Erzeugung von Diazotat-Radikalen durch Oxydation von Diazotaten mit Brom und Chlor

a. Versuch zur Herstellung des p-Nitrobenzol-isodiazotat-Radikals

1,9 g (10,0 mMol) Natrium-p-Nitrobenzol-isodiazotat wurden unter Stickstoff in 20 ccm N₂-gesättigtem und über Lithiumalanat getrocknetem Äther aufgeschlämmt. Das Reaktionsgefäß, ein 50-ccm-Zweihalskolben, wurde in einem Äthanol/Trockeneis-Bad gekühlt. Den Kolbeninhalt versetzte man unter Rühren mit einem Magnetrührer mit 0,8 g (5,0 mMol) Brom. Nach 10 Min. wurde unter strengem Feuchtig-

keits- und Sauerstoffausschluß filtriert (Umkehrfritte) und das Filtrat etwa 1/2 Stunde bei Trockeneisttemperatur aufbewahrt. Es fielen kleine gelbe Kristalle aus, die sich bei Temperaturen über -50° zersetzten.

Löste man die gelbe Verbindung in Äther oder Dioxan und untersuchte die Lösung im ESR-Spektrometer, so konnte in beiden Fällen kein Signal beobachtet werden. Aus apparativen Gründen mußte diese Untersuchung bei Raumtemperatur stattfinden.

b. Addition von Jod

2.84 g (15 mMol) Natrium-p-nitrobenzol-isodiazotat wurden in Äther mit 0.8 g (5.0 mMol) Brom versetzt. Danach filtrierte man die Reaktionsmischung. Die erhaltene Lösung entfärbte Jod.

c. Umsetzung von Kalium-benzoldiazotat mit Brom und Chlor

Kalium-benzoldiazotat ^{87, 88} stellte man durch Einrühren einer Benzoldiazoniumchlorid-Lösung (aus 1.5 g Anilin in 4.5 ccm konz. Salzsäure und 1.1 g NaNO_2 in 5.5 ccm Wasser) in 30 ccm bei 0° gesättigter Kalilauge her. Die in der Lit. ^{87, 88} beschriebene Darstellungsmethode hatte sich nicht bewährt. Bei Handversuchen stellte man fest, daß das Diazotat beim Einwirken von Brom in Äther, Äthanol, Wasser, Benzol und Tetrahydrofuran keine Veränderung zeigt. Mit Chlor jedoch findet in Äther eine Reaktion statt.

J. VERSUCHE ZUR ERZEUGUNG VON ARYL- UND ALKYL DIAZOTAT-RADIKALEN DURCH PERESTERZERSETZUNG

1. Herstellung der t-Butylperoxycarbamate

a. t-Butyl-N-phenylperoxycarbat ^{89, 90}

4.0 g Phenylisocyanat (33.3 mMol) und 3.0 g t-Butylhydroperoxyd ließ man in Benzol, dem einige Tropfen Pyridin zugesetzt waren, bei 19° 25 Min. reagieren. Das Lösungsmittel wurde mit einem Rotationsverdampfer bei max. 31° abgezogen und der Rückstand teilweise aus Isopentan und teilweise aus Petroläther ($40-60^{\circ}$) umkristallisiert. Aus Isopentan kristallisierten 1.03 g Substanz vom Schmp. 77.5° (Zers.), aus Petroläther 2.62 g vom Schmp. 79.0° (Zers.). Die Gesamtausbeute betrug 3.65 g (17.6 mMol, 53%). Lit. ⁸⁹ Schmp. 83° (Zers.).

b. p-Methoxy-benzazid ⁶³

Zu 8.53 g (50 mMol) Anisoylchlorid in 150 ccm Aceton wurden bei 0° 3.6 g (55 mMol) NaN₃ in 15 ccm Wasser gelöst im Verlauf von 10 Min. eingetropft. Nach 40 Min. fällte man durch Zugabe von Eiswasser 8.0 g (45.2 mMol, 91%), p-Methoxy-benzazid vom Schmp. 65-69° aus.

c. t-Butyl-N-p-methoxy-phenylperoxycarbat

4.5 g (25.4 mMol) p-Methoxy-benzazid wurden in 20 ccm Benzol gelöst und auf einer Heizplatte bis zur Stickstoffentwicklung vorsichtig erwärmt. Nach 30 Min. war die Gasentwicklung beendet, man kühlte auf 20° ab und versetzte mit 2.25 g (25 mMol) t-Butylhydroperoxyd und einigen Tropfen Pyridin. Die Aufarbeitung geschah wie für die unsubstituierte Verbindung beschrieben. Aus Petroläther (40-60°) kristallisierten 1.6 g (7.2 mMol, 28%) farblose Kristalle vom Schmp. 66-69.5°.

d. Phenylacethydrazid ^{63, 91}

82 g (0.5 Mol) Phenyllessigsäure-äthylester wurden mit 30 ccm Hydrazinhydrat (0.6 Mol) 24 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 40.9 g (0.27 Mol, 54%) farblose Kristalle mit Schmp. 116°. Nach der Lit. ⁹¹ ist die Ausbeute fast quantitativ, Schmp. 116°.

e. t-Butyl-N-Benzylperoxycarbat

Eine Lösung von 7.5 g (50 mMol) Phenylacethydrazid in 25 ccm 2n Salzsäure (50 mMol) überschichtete man mit 30 ccm Benzol. Unter Rühren gab man dann 3.45 g (50 mMol) NaNO₂ in wenig Wasser im Verlauf von 5 Min. zu. Anschließend wurde mit 5 ccm gesättigter Natriumbicarbonatlösung versetzt und noch 20 Min. weitergerührt. Die beiden Schichten wurden getrennt, die organische Phase mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat auf einer Heizplatte bis zum Ende der Stickstoffentwicklung erwärmt. Nach Zugabe von einigen Tropfen Pyridin und 3.0 g (33 mMol) t-Butylhydroperoxyd arbeitete man in der üblichen Weise auf: Aus Petroläther (40-60°) kristallisierten 3.56 g (15.9 mMol, 32%) farblose verfilzte Kristallnadeln vom Schmp. 83.5-86°

C ₁₂ H ₁₇ NO ₃ (223, 3)	Ber.	C	64.55	H	7.67
	Gef.	C	64.66	H	7.76

Bei weiteren Ansätzen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Tabelle 26

Ausbeuten und Schmelzpunkte von N-Benzylperoxycarbamat,
bei Ansätzen von 15 g (0.1 Mol) Phenylacethydrazid

t-Butylhydroperoxyd		N-Benzylperoxycarbamat		Schmp. °C
g	mMol	g	%	
7.0	78	6.3	28	84.5-86
7.5	83	9.9	44	82.5-85.5
7.5	83	6.9	31	78-81

2. Nitrosierung der Peroxycarbamate

a. Nitrosierungsversuch von N-Phenylperoxycarbamat in Tetrahydrofuran

0.5 g N-Phenylperoxycarbamat wurden in Tetrahydrofuran bei -50 bis -70° 1 Stde. lang mit N₂O₃ behandelt. Beim Eingießen in Eiswasser isolierte man eine geringe Menge Substanz vom Schmp. 85°, die sich als identisch mit dem Ausgangsmaterial erwies:

C ₁₁ H ₁₅ NO ₃ (209.25)	Ber.	C 63.14	H 7.22
	Gef.	C 63.68	H 7.43

b. Nitrosierungsversuche von N-Phenylperoxycarbamat unter anderen Bedingungen

0.5 g Peroxycarbamat wurden für jeden Versuch eingesetzt.

Methode	Ergebnis
2stündiges Einwirken von N ₂ O ₃ in THF bei -10°	Die kleine Menge isolierte Substanz war identisch mit dem Ausgangsmaterial (IR-Spektrum).
Nitrosierung mit N ₂ O ₄ ⁹² in CCl ₄	Die geringe Menge isolierte Substanz war identisch mit dem Ausgangsmaterial (Schmp. 82°).
Nitrosierung mit NOCl ⁹³ in Eisessig/Acetanhydrid	Die isolierte Substanz war identisch mit dem Ausgangsmaterial (IR-Spektrum).
Nitrosierung mit N ₂ O ₃ ⁸⁶ in Eisessig/Acetanhydrid	Die isolierte Substanz war mit dem Ausgangsmaterial identisch (Schmp. 83.5-84°).

c. Nitrosierungsversuch von N-p-Methoxyphenyl-t-butyl-peroxycarbamat mit NOCl ⁹³

0.66 g N-p-Methoxy-phenylperoxycarbamat behandelte man in Eisessig/Acetanhydrid mit NOCl. 0.61 g isolierte Substanz waren nach IR-Spektrum und Schmp. (67-72°) mit dem Ausgangsmaterial identisch.

d. Nitrosierungsversuch von N-p-Methoxyphenyl-t-butyl-peroxycarbamat mit N₂O₃ in Tetrahydrofuran

Bei der Nitrosierung von 1.0 g Carbamat in Tetrahydrofuran bei 0° mit N₂O₃ isolierte man 0.7 g Ausgangsmaterial (IR-Spektrum) vom Schmp. 67-72°.

e. Nitrosierungsversuch von N-Benzylperoxycarbamat in Eisessig/Acetanhydrid

0.5 g N-Benzylperoxycarbamat wurden in Eisessig/Acetanhydrid bei 0° mit N₂O₃ behandelt. Beim Eingießen in Eiswasser unter Rühren erhielt man ein Öl, das in Petroläther aufgenommen und getrocknet wurde. Das Lösungsmittel wurde mit einem Rotationsverdampfer bei 0° entfernt.

Es hinterblieb ein gelbes Öl, aus dem sich Kristalle abschieden, bei denen es sich um Ausgangsmaterial handelte, wie IR-Spektrum und Schmp. (83.5-84.5°) zeigten.

f. Nitrosierung von N-Benzylperoxycarbamat in Tetrahydrofuran

2.0 g Carbamat wurden in 10 ccm trockenem Tetrahydrofuran gelöst und unter Eiskühlung 2-3 Stdn. lang durch Einleiten von nitrosen Gasen nitrosiert. Aufgearbeitet wurde durch Eingießen in Eiswasser und Extrahieren mit Petroläther (40-60°). Die Petrolätherlösung mußte vor dem Trocknen mit MgSO₄ zweimal mit NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Eiswasser gewaschen werden, da sonst Entnitrosierung des gelösten Reaktionsproduktes eintrat. Nachdem das Lösungsmittel bei 0° am Rotationsverdampfer entfernt worden war, erhielt man 2.1 g (8.32 mMol, 93%) hellgelbes öliges N-Nitroso-N-benzyl-t-butyl-peroxycarbamat, dessen IR-Spektrum (Film) keine NH-Bande aufwies.

Das NMR-Spektrum zeigt bei 8.67, 6.86 und 2.83 τ 3 Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 9.0 : 1.5 : 5.3.

C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₄ (252.3)	Ber.	C	57.13	H	6.39	N	11.10
	Gef.	C	57.49	H	6.69	N	11.26

Die bei weiteren Ansätzen erzielten Ausbeuten sind in Tab. 27 aufgeführt.

Tabelle 27

Ausbeuten bei der Nitrosierung von N-Benzylperoxycarbamat

N-Benzylperoxycarbamat		N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat	
g	mMol	g	%
2.0	8.97	2.15	95
4.0	17.9	2.55	56 a)
2.0	8.97	1.37	60
4.88	21.8	4.28	78
4.0	17.9	3.48	77

a) Zweimal nitrosiert, da beim ersten Mal im IR-Spektrum noch eine NH-Bande zu sehen war.

3. Untersuchung des N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamats

a. Kinetische Untersuchung des thermischen Zerfalls in Toluol und Benzol

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Peresters wurde aus der Intensitätsänderung der Carbonylbande bei 1784/cm von verschieden lang zersetzten Proben bestimmt ⁹⁴. Eine eingewogene Menge Perester wurde mit dem betreffenden Lösungsmittel in einem Meßkolben auf 25 ccm verdünnt. 12 Proben von je 1 ccm wurden in Ampullen abgeschmolzen und zersetzt. Der Rest diente zusammen mit 6 ccm vollständig zersetzter Reaktionslösung zur Herstellung von Eichproben mit bekanntem Perestergehalt. Bei der Kinetik Nr. 4 in Tab. 28 wurde beim Vermessen der Eichproben eine unbrauchbare Kurve erhalten. Die Messungen wurden daher ebenso wie die von Nr. 5 ohne Eichkurve ausgewertet.

Tabelle 28

Kinetik des Zerfalls von N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat

Nr.	Perester mg	Temp. °C	Lösungsmittel	RG (10^{-4} Sek. $^{-1}$)	t _{1/2} Min.
1	929.7	55.0	Toluol	7.67	13.23
2	969.6	55.0	Toluol	7.50	13.52
3	939.6	55.47	Benzol	8.09	12.55
4	174.6	55.47	Benzol	9.12	11.1
5	913.6	55.47	Benzol a)	9.62	10.54

a) Unter Zusatz von 10% Styrol

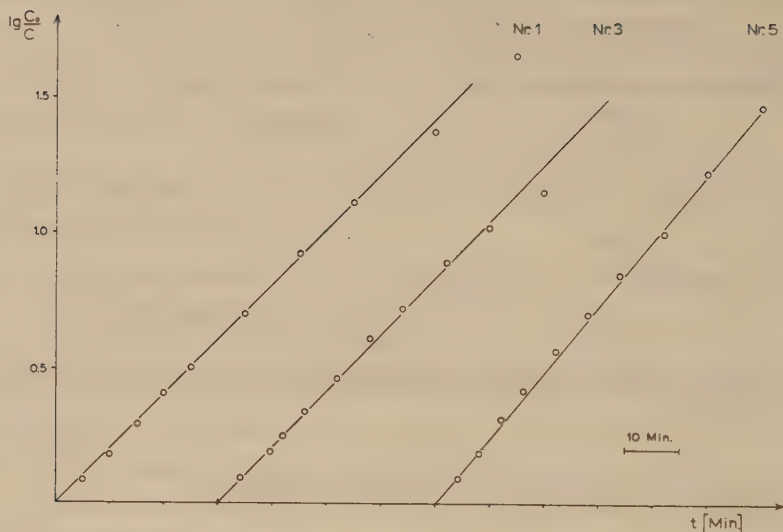


Abb. 17

Kinetik des Zerfalls von N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat, aufgetragen nach dem Gesetz der Reaktionsordnung 1. Die bei den Geraden angegebenen Nummern stimmen mit den Versuchsnummern in Tab. 28 überein

b. Messung der Gasausbeute und der Gasentwicklungsgeschwindigkeit

In einer Gasbürette, die als Sperrflüssigkeit angesäuerte Kochsalzlösung enthielt, bestimmte man die Geschwindigkeit und Ausbeute der Gasbildung. Anschließend drückte man das Gas mit Stickstoff durch ein Natronasbest-Röhrchen, um den Anteil an CO₂ zu messen.

Tabelle 29

Zersetzung von N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat in Toluol bei 60°

Einwaage an Peroxycarbamat		Halbwertszeit a)	Gasausbeute (korr.)		CO ₂			Inertgas	
mg	mMol		ccm	mMol	mg	mMol	%	mMol	%
545.7	2.165	13	49.9	2.225	73.4	1.668	77	0.557	26
300.4	1.19	12	28.0	1.25	35.6	0.81	68	0.44	37

a) Zeit nach der 50% des Gesamtgases entwickelt waren.

c. Styrolpolymerisation

16.4 mg Perester wurden in 25 ccm Styrol gelöst und zwei Proben von je zwei ccm in Ampullen abgeschmolzen. Die erste wurde 15 Min. auf 50° erhitzt, die zweite 30 Min.. Nach Eingießen in Methanol wurden im 1. Fall 20.7 mg Polystyrol, im 2. Fall 33.0 mg Polystyrol isoliert. Bei Blindproben wurde jeweils kein Polystyrol gefunden.

d. Bestimmung von Aceton und t-Butanol

Zwei Proben einer Lösung von N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat in 1.5 ccm Benzol wurden über Nacht bei 55° im Thermostaten zersetzt. Nach einer Zuwaage von Toluol als Standard wurden Aceton und t-Butanol gaschromatographisch ⁺) an einer Dinonyl-phthalat-Säule von 72° bestimmt. Trägergas war Wasserstoff. Mit Hilfe einer Blindprobe stellte man fest, daß beim thermischen Zerfall keine nachweisbare Menge Toluol entsteht.

Die Flächenfaktoren für die quantitative Analyse wurden mit einer künstlichen Mischung ermittelt.

$$\text{Gewicht}_{\text{Aceton}} = \frac{\text{Fläche}_{\text{Aceton}} \cdot \text{Gewicht}_{\text{Toluol}}}{\text{Fläche}_{\text{Toluol}}} \cdot 1.11$$

$$\text{Gewicht}_{\text{t-Butanol}} = \frac{\text{Fläche}_{\text{t-Butanol}} \cdot \text{Gewicht}_{\text{Toluol}}}{\text{Fläche}_{\text{Toluol}}} \cdot 0.785$$

Tabelle 30

Gaschromatographische Bestimmung von Aceton und t-Butanol beim Peresterzerfall

N-Nitroso-N-benzyl- peroxycarbamat		Aceton		(CH ₃) ₃ COH	
mg	mMol	mg	%	mg	%
217.6	0.861	6.05	12.1	26.8	42.0
234.0	0.927	7.0	13.0	31.8	46.3

⁺) Aerograph 202 der Fa. Wilkens Instrument

e. Reaktion mit Jod

Eine Probe des Persters wurde in Toluol aufgelöst und mit einer 0.1n Jodlösung in Toluol titriert (10.00 ccm Jodlösung verbrauchen 10.05 ccm 0.1n Thiosulfatlösung). Die Entfärbung des zugegebenen Jods ging anfangs ziemlich schnell vor sich, gegen Ende der Titration aber nur beim Erhitzen der Lösung zum Sieden. Der Endpunkt ist unscharf.

N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat		0.1n Jodlösung in Toluol
mg	mMol	ccm
257.7	1.02	4.5
145.0	0.575	2.1

f. Versuche zum Nachweis des Benzoldiazotat-Radikals in Benzol und Toluol durch ESR-Spektroskopie

0.5 bis 1.0 ccm einer benzolischen Lösung von 100 mg N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat pro ccm Benzol wurden in Quarzglasbomben von der Größe der ESR-Röhrchen eingeschmolzen. Im ESR-Gerät wurde die Reaktion durch Erwärmen auf 60° in Gang gebracht. Bei zwei Proben dieser Art konnte kein Stickstoff-Radikal gefunden werden.

Eine weitere Probe in Toluol, die bei etwa 30° im offenen Quarzröhrchen vermessen wurde, lieferte ebenfalls kein ESR-Signal.

g. Weitere Zerfallsprodukte des Peresters

1.047 g (4.1 mMol) N-Nitroso-N-benzylperoxycarbamat wurden in 10 ccm Benzol zersetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieben 0.44 g hellbraunes Öl, dessen IR-Spektrum (Film) bei 2900/cm, 1700/cm und unterhalb von 1500/cm mehrere Absorptionsbanden aufwies.

Das Öl wurde mit einer Lösung von 2.4-Dinitrophenylhydrazin in Äthanol und Phosphorsäure versetzt. Man erhielt 230 mg 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 218°. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol verbesserte sich der Schmp. auf 235-235.5° (80 mg). Hieraus und aus dem Ergebnis der Analyse ließ sich entnehmen, daß es sich um Benzaldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon handeln muß
Lit. 237°⁹⁵.

$C_{13}H_{10}N_4O_4$ (286.26)	Ber.	C	54.55	H	3.52	N	19.57
	Gef.	C	54.61	H	3.65	N	19.34

Beim Zerfall entstanden also 0.805 mmol (19.5%) Benzaldehyd.

Bei einem weiteren Ansatz wurde versucht, das ölige Zersetzungsprodukt zu destillieren. Bei 12 Torr ging bis 150° ein öliges Gemisch über, ebenso bei 0.01 Torr bis 180° . Durch Destillation ließ sich keine Trennung erreichen. Bei einem Versuch kristallisierte aus dem Öl nach etwa zwoöchigem Stehen eine verhältnismäßig kleine Menge farbloser Kristallnadeln aus, deren Schmp. bei 203° lag. Die Analyse ergab folgende Werte:

C	75.15	H	5.77	N	11.59
---	-------	---	------	---	-------

Ein NMR-Spektrum konnte aus Substanzmangel nicht angefertigt werden.

Das bandenreiche IR-Spektrum ließ keinen weiteren Schluß hinsichtlich der Struktur zu.

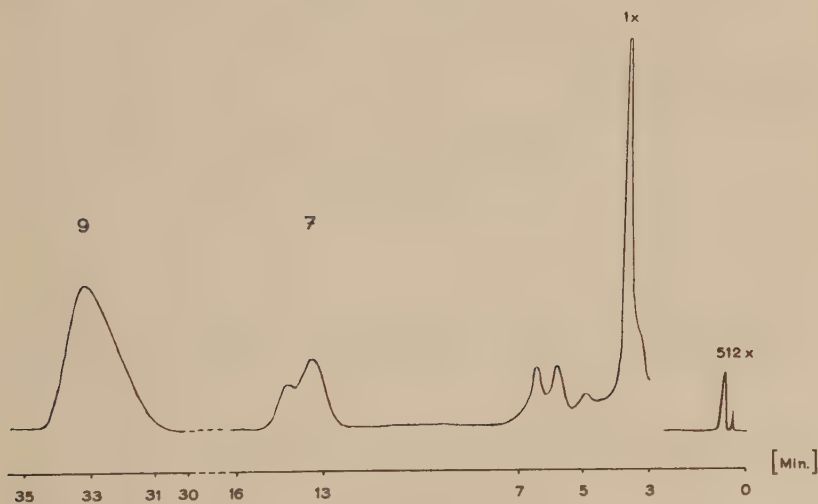


Abb. 18

Gaschromatogramm der Zersetzungsprodukte von N-Nitroso-N-benzylperoxycarbat in Toluol

Abb. 18 zeigt das Gaschromatogramm der Zersetzungsprodukte in Toluol (Perkin-Elmer Fraktometer 116E, 3 m Säule; 17proz. Apiezon L auf Ziegelmehl bei 216° und 2 Atm. H_2 -Druck). Peak Nr. 7 rührt von Dibenzyl her, wie durch Gaschromatographie an einer XE 60-Säule mit 2 Atm. H_2 -Druck gezeigt wurde (Retentionszeit 4.4 Min.). Aus verschiedenen Gründen gelang es nicht, Substanz Nr. 9 im präparativen Gaschromatographen abzutrennen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Bachmann-Gomberg-Reaktion ist, wie durch Messung der Geschwindigkeit der Stickstoffbildung gefunden wurde, 2. Ordnung bezügl. des Diazoniumsalzes. Die RG ist bei dem pH am höchsten, der dem pK_s des verwendeten Diazonium-Ion/Diazotat-Paares entspricht.
2. Die Geschwindigkeit der Bildung von Stickstoff, Biphenyl und p-Nitrobiphenyl ist bei der Gomberg-Reaktion eines Gemisches von Benzoldiazoniumchlorid und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid bei pH 8.5 größer als bei den getrennten Reaktionen der beiden Diazoniumsalze.
3. Punkt 1. und 2. werden durch einen neuen Mechanismus für die Gomberg-Reaktion gedeutet, bei dem im langsamsten Schritt Diazoanhydride entstehen, die in Stickstoff, Phenyl- und Diazotat-Radikal zerfallen.
4. Bei der Gomberg-Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid in Pyridin/Wasser (7:1) folgt die Stickstoffbildung nach einer kurzen Anfangsphase annähernd der 1. Ordnung. Diazoanhydridbildung ist daher nicht der langsamste Reaktionsschritt.
5. Als Nebenprodukt der Gomberg-Reaktion von p-Toluoldiazoniumchlorid in Benzol entsteht Azotoluol. Durch Markierungsversuche mit ^{15}N wurde gezeigt, daß dieses auf zwei Wegen entsteht. Als Hauptweg wird die Dimerisation von Diazotat-Radikalen mit anschließender Entnitrosierung wahrscheinlich gemacht.
6. Es wurden Hinweise gefunden, daß Diazotat-Radikale auch bei der Oxydation von Diazotaten entstehen.
7. Die hohe Zerfallsgeschwindigkeit des N-Nitroso-N-benzyl-t-butyl-peroxycarbamats in Benzol spricht für die Bildung stabilisierter Benzyldiazotat-Radikale im RG-bestimmenden Schritt.
8. Die ESR-Spektren substituierter Diazotat-Radikale wurden bei der Thermolyse der entsprechenden Nitroso-acyl-arylamine beobachtet.
9. Die Analyse der ESR-Spektren des 4-tert.-Butyl- und 4-D-Phenyldiazotat-Radikals spricht für eine gewinkelte Struktur des Radikals.
10. Die Zuordnung der Stickstoffkopplungskonstanten gelang durch Markierung mit ^{15}N .

LITERATURVERZEICHNIS

1. E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 403 (1895); 29, 446 (1896)
2. O. KÜHLING, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 523 (1895); 29, 165 (1896)
3. M. GOMBERG und W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 46, 2339 (1924)
4. W. E. BACHMANN und R. A. HOFFMANN, Org. Reactions II, 224 (1944)
5. E. BAMBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 366 (1897)
6. H. GELISSEN und P. H. HERMANS, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 285 (1925)
7. H. WIELAND, K. HEYMAN, T. TSATSAS, D. JOCHUM, G. VARVOGLIS, G. LABRIOLA, O. DOBBELSTEIN und H. S. BOYD-BARRET, Liebigs Ann. Chem. 514, 145, 154 (1934)
8. H. WIELAND, E. POPPER und H. SEEFRIED, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1816 (1922)
9. D. H. HEY, J. chem. Soc. (London) 1934, 1966
10. D. H. HEY und W. A. WATERS, Chem. Rev. 21, 169 (1937)
11. Übersicht bei G. H. WILLIAMS, Homolytic Aromatic Substitution, Pergamon Press, Oxford, London, New-York, Paris 1960, S. 27
12. G. S. HAMMOND und L. M. SOFFER, J. Amer. chem. Soc. 72, 4711 (1950)
13. D. F. DeTAR und R. A. J. LONG, J. Amer. chem. Soc. 80, 4742 (1958)
14. R. L. DANNLEY, F. C. GREGG, K. E. PHELPS und C. B. COLEMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 445 (1954)
15. B. M. LYNCH und K. H. PAUSACKER, Austr. J. Chem. 10, 40, 165 (1957)
16. M. EBERHARDT und E. L. ELIEL, J. org. Chem. 27, 2289 (1962)
17. E. L. ELIEL, S. MEYERSON, Z. WELVART und S. H. WILEN, J. Amer. chem. Soc. 82, 2936 (1960)
18. D. H. HEY, J. chem. Soc. (London) 1934, 1966
19. R. HUISGEN und H. NAKATEN, Liebigs Ann. Chem. 586, 70 (1954)
20. G. L. DAVIES, D. H. HEY und G. L. WILLIAMS, J. chem. Soc. (London) 1956, 4397
21. E. L. ELIEL, M. EBERHARDT, O. SIMAMURA und S. MEYERSON, Tetrahedron Letters (London) 1962, 749
22. R. GRASHEY und R. HUISGEN, Chem. Ber. 92, 2641 (1959)
23. D. H. HEY, M. J. PERKINS und C. H. WILLIAMS, Tetrahedron Letters (London) 1963, 445
24. C. RÜCHARDT, B. FREUDENBERG und E. MERZ, Organic Reaktion Mechanisms, The Chemical Society, Special Publication No 19, London 1965, S. 168
25. Dissertation B. FREUDENBERG, Univ. München 1966
26. Ch. WALLING, Free Radicals in Solution, John Wiley a. Sons Inc. New-York 1957, S. 519

27. F.HABER und J.WEISS, Proc.Roy.Soc., A 147, 332 (1934)
28. R.A.ABRAMOVITCH und J.G.SAHA, J.chem.Soc. (London) 1964, 2175
29. E.L.ELIEL und J.G.SAHA, J.org.Chem. 30, 2451 (1965)
30. C.WITTWER und H.ZOLLINGER, Helv.Chim.Acta 37, 1954 (1954)
31. E.S.LEWIS und H.SUHR, Ber.dtsch.chem.Ges. 91, 2350 (1958)
32. E.BAMBERGER, Ber.dtsch.chem.Ges. 29, 446 (1896)
33. T.KAUFFMANN, H.O.FRIESTAD und H.HENKLER, Liebigs Ann.Chem. 634, 64 (1960)
34. P.GRIESS, Liebigs Ann.Chem. 137, 58 (1866)
35. W.E.BACHMANN und R.A.HOFFMANN, Organic Reactions Vol. II, S. 227 John Wiley a. Sons Inc. New-York, London (1960)
36. H.WIELAND und M.OFFENBACHER, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 2211 (1914)
37. J.R.THOMAS, J.Amer.chem.Soc. 86, 1446 (1964)
38. M.BETHOUX, H.LEMAIRE und A.RASSAT, Bull.soc.chim.France 1964, 1985
39. B.C.GILBERT, R.O.NORMAN und D.C.PRICE, Proc.chem.Soc. 1964, 234
40. H.MINATO und M.OKU, Bull.chem.Soc. Jap. 38, 1529 (1965)
41. F.SUCKFÜLL und H.DITTMER, Chimia 15, 137 (1961)
42. M.CHRISTEN, L.FUNDERBURK, E.A.HALEVI, G.E.LEWIS und Hch. ZOLLINGER Helv.chim.acta 49, 1376 (1966)
43. R.J.W. Le FEVRE und J.B.SOUSA, J.chem.Soc. (London) 1957, 745
44. Hch. ZOLLINGER Diazo and Azo Chemistry, Interscience New-York 1961, S.56
45. E.S.LEWIS und H.SUHR, J.Amer.chem.Soc. 80, 1367 (1958)
46. A.A.FROST und R.G.PEARSON, Kinetics and Mechanism, S.41, John Wiley, New York (1956)
47. R.A.ABRAMOVITCH und J.G.SAHA, Tetrahedron 21, 3297 (1965)
48. M.GOMBERG und J.C.PERNET, J.Amer.chem.Soc., 48, 1372 (1926)
49. J.THIELE, Liebigs Ann.Chem. 376, 239 (1910)
50. E.BAMBERGER und L.STORCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 471 (1893)
51. B.S.THYAGARAJAN, Chem.Rev. 58, 439 (1958)
52. C.RÜCHARDT, Übersichtsartikel in: Fortschritte der chem. Forschung 6, 282 (1966)
53. E.L.ELIEL und J.G.SAHA, J.Amer.Chem.Soc. 86, 3581 (1964)
54. G.BINSCH und C.RÜCHARDT, J.Amer.chem.Soc. 88, 173 (1966)
55. L.PAULING und L.O.BROCKWAY, J.Amer.chem.Soc. 59, 13 (1937);
vgl. auch J.D.ROBERTS, Chem.Ber. 94, 273 (1961)

56. E.J.GEELS, R.KONAKA und G.A.RUSSEL, Chem.Communications 1, 13 (1965)
57. A.H.MAKI und D.H.GESKE, J.Amer.chem.Soc. 83, 1852 (1961)
58. P.H.RIEGER und P.K.FRAENKEL, J.chem.Physics 37, 2811 (1962)
59. G.A.RUSSEL und E.J.GEELS, J.Amer.chem.Soc. 87, 122 (1965)
60. D.H.LEVY und R.J.MYERS, J.chem.Physics 42, 3731 (1965)
61. C.RÜCHARDT und S.EICHLER, Chem.Ber. 95, 1921 (1962)
62. A.MURRAY und D.L.WILLIAMS, Organic Syntheses with Isotopes, Interscience New-York 1958, S. 1448, 1523
63. Dissertation G.MÜLLER, Univ. München 1962
64. C.NAEGELI, L.GRÜNTUCH und P.LENDORFF, Helv.chim.Acta 12, 227 (1929)
65. W.S.FONES und J.WHITE, Arch.Biochemistry 20, 118 (1949)
66. H.SIMON, H.G.FLOSS und H.GÜNTHER, Z.analyt.Chem., im Druck
67. R.HUISGEN und H.REIMLINGER, Liebigs Ann.Chem. 599, 161 (1956) und zit. Lit.
68. C.RÜCHARDT und B.FREUDENBERG, Tetrahedron Letters (London) 1964, 3623
69. Literaturübersicht s. Beilsteins Handbuch der Organ.Chemie 4.Auflage, Band XVI, S. 426, 427, Springer Verlag Berlin 1933
70. A.HANTZSCH und E.JOCHEM, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 3337 (1901)
71. GATTERMANN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, W.de Gruyter u.Co. Berlin 1961, S. 132
72. A.HANTZSCH und H.BORGHANUS, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 90 (1897)
73. B.HIRSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 1148 (1897)
74. R.HUISGEN und G.HORELD, Liebigs Ann.Chem. 562, 137 (1949)
75. Biochemisches Taschenbuch, Dr. H.M.RAUEN, Springer Verlag (1956), S. 649
76. GATTERMAN-WIELAND, Die Praxis des organischen Chemiker, W.de Gruyter u. Co. Berlin 1961, S. 251
77. G.BALZ und G.SCHIEMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 60, 1186 (1927)
78. H.PETRIJEV Ber.dtsch.chem.Ges. 6, 556 (1873)
79. Th.ZINCKL und F.RATHGEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 19, 2490 (1886)
80. P.GRIESS, Ber.dtsch.chem.Ges. 9, 134 (1876)
81. W.HENTSCHEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 2645 (1897)
82. A.F.HOLLEMANN, Recueil Trav.chim.Pays-Bas, 25, 331 (1906)
83. M.E.G.KÖRNER und V.WENDER, Gazz.chim.ital. 17, 493 (1897)
84. G.ANDREONI und R.BIEDERMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 6, 342 (1873)

85. D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Auflage Springer-Verlag, II. Band, 1964
86. O. FISCHER, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 463 (1876)
87. R. J. W. Le FEVRE und J. B. SOUSA, J. chem. Soc. (London) 1955, 3154
88. R. J. W. Le FEVRE und J. B. SOUSA, J. chem. Soc. (London) 1957, 746
89. E. L. O'BRIEN, F. M. BERINGER und R. B. MESROBIAN, J. Amer. chem. Soc. 79, 6238 (1957)
90. A. G. DAVIES und K. J. HUNTER, J. chem. Soc. (London) 1953, 1808
91. Th. CURTIUS und E. BOETZELEN, J. prakt. Chem. 64, 314 (1901)
92. E. H. WHITE und C. A. AUFDERMARCH, J. Amer. chem. Soc. 83, 1179 (1961)
93. Dissertation C. RÜCHARDT, Universität München 1956
94. C. RÜCHARDT und R. HECHT, Chem. Ber. 98, 2460 (1965)
95. R. L. SHRINER und R. C. FUSON, The Systematic Identification of Organic Compounds, J. Wiley a. Sons 1964, New-York, London.

LEBENS LAUF

Am 25.1.1939 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Wilhelm Merz (+ 1962) und seiner Ehefrau Erika geb. Paasch in Berlin geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Tübingen trat ich 1949 in die Kepler-Oberrealschule ein. 1956 zog ich mit meinen Eltern nach München, wo ich im Sommer 1958 die Reifeprüfung an der Klenze-Oberrealschule ablegte. Im Herbst des gleichen Jahres begann ich das Studium der Chemie an der Universität München. Die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand ich im Frühjahr 1961, die Diplomchemiker-Hauptprüfung im Sommer 1963. Anschließend fertigte ich unter Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Christoph Rüchardt meine Diplom- und Doktorarbeit an. Während dieser Zeit arbeitete ich 2½ Jahre lang als Assistent im chemischen Praktikum für Mediziner.

